

**CRISTAUX LIQUIDES NÉMATIQUES DISPERSÉS DANS LES  
POLYMÈRES : INDUCTION DE L'ORIENTATION**

par

Julien Brazeau

mémoire présenté au Département de chimie en vue de l'obtention du  
grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, Janvier 1999



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-56872-5

Le 12 juillet 99, le jury suivant a accepté ce mémoire dans sa version finale.  
date

Président-rapporteur: M. Carmel Jolicoeur  
Département de chimie

\_\_\_\_\_

Membre: M. Serge Lacelle  
Département de chimie

\_\_\_\_\_

Membre: M. Yue Zhao  
Département de chimie

\_\_\_\_\_

## SOMMAIRE

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire sont centrés sur les cristaux liquides dispersés dans les polymères (CLDP) qui sont des matériaux électro-optiques d'intérêt fondamental et appliqué. Dans le but d'explorer les CLDP orientés, nous avons étudié, pour la première fois, à notre connaissance, l'induction de l'orientation moléculaire du cristal liquide (CL) dans les CLDP par un étirement mécanique. Les cristaux liquides utilisés sont le 4'-octyl-4-biphénylcarbonitrile (8CB) et BL006, lui aussi constitué de groupements biphénylcarbonitrile; alors que le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), le poly(chlorure de vinyle) (PCV) et le poly(acide acrylique) (PAA) sont employés comme matrices de polymère.

Nos résultats montrent que lorsqu'un film de CLDP est étiré à une température supérieure à la température de la transition nématique-isotrope du CL ( $T > T_{ni}$ ), avec le cristal liquide dans l'état liquide, l'orientation induite est plus importante et uniforme que celle obtenue lorsque le film est étiré à une température plus basse avec le cristal liquide dans sa phase nématique. Ce comportement est l'inverse de ce qui est connu pour un polymère cristal liquide dispersé dans une autre matrice de polymère. Nous avons proposé un mécanisme de l'induction de l'orientation dans les CLDP orientés, tenant compte notamment de l'effet de l'ancrage des molécules CL à l'interface avec la matrice de polymère ainsi que d'autres facteurs tels que la séparation de phases et la forme des gouttelettes. Cette nouvelle découverte est importante puisque le choix de la matrice de polymère pour la préparation de CLDP orientés n'est plus limité aux polymères qui permettent l'étirement des films de CLDP à des températures correspondant à celles des cristaux liquides dans leur phase nématique. Des mesures préliminaires sur les propriétés électro-optiques des films de CLDP orientés sont aussi présentées.



## REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, le Pr. Yue Zhao, pour ses précieux conseils et son support constant pendant la durée de mes travaux de recherche et lors de la rédaction de ce mémoire de maîtrise en chimie des polymères. Son inspiration, son engagement et son dévouement pour la recherche m'ont grandement motivé.

De plus, je profite de l'occasion pour remercier Laurence Corvazier, étudiante au post-doctorat pendant la durée de ma maîtrise, pour ses conseils utiles, ainsi que Yanick Chénard pour sa contribution à nos recherches.

Je remercie tout spécialement mes parents, Francine et Yves, pour leur support moral et financier tout au long de mes études à l'Université de Sherbrooke.

Finalement, je remercie le CERSIM, le CRSNG et le FCAR, car leur aide financière fut essentielle à l'accomplissement des travaux présentés dans ce mémoire.

## TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	viii
INTRODUCTION.....	1

CHAPITRE 1- INTRODUCTION AUX CRISTAUX LIQUIDES DISPERSÉS DANS LES POLYMÈRES.....	3
---	---

1.1 Cristaux liquides dispersés dans les polymères.....	3
1.1.1 Cristaux liquides.....	3
1.1.2 Cristaux liquides dispersés dans les polymères: matériaux électro- optiques.....	5
1.1.3 Préparation de CLDP.....	8
1.1.4 Configurations des gouttelettes CL.....	10
1.2 Cristaux liquides orientés dispersés dans les polymères (CLDP orientés).....	14

CHAPITRE 2 - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	18
---	----

2.1 Matériaux utilisés.....	18
2.1.1 Choix des cristaux liquides.....	18
2.1.2 Choix des matrices de polymère.....	19
2.2 Préparation des films de CLDP orientés.....	21
2.2.1 Films de PCL / 8CB et (PCL+PCV) / 8CB.....	21
2.2.2 Films de PAA / 8CB et PAA / BL006.....	22

2.2.3	Étirement des films de CLDP.....	23
2.2.3.1	Étirement uniaxe.....	23
2.2.3.2	Étirement latéral.....	25
2.3	Caractérisations.....	25
2.3.1	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	26
2.3.2	Microscopie optique.....	26
2.3.3	Microscopie électronique à balayage (M.E.B.).....	28
2.3.4	Mesures de l'orientation des films de CLDP.....	28
2.3.4.1	Dichroïsme infrarouge.....	30
2.3.4.2	Paramètre d'orientation.....	30
2.3.4.3	Mesures d'orientation.....	31
2.4	Mesures électro-optiques.....	32

## CHAPITRE 3 - INDUCTION DE L'ORIENTATION DES CRISTAUX LIQUIDES...34

3.1	Étude du système PCL / 8CB.....	34
3.1.1	Séparation de phases.....	34
3.1.2	Orientation de 8CB dans les films étirés.....	36
3.2	Étude du système (PCL+PVC) / 8CB.....	39
3.2.1	Séparation de phases.....	40
3.2.2	Orientation de 8CB dans les films étirés.....	42
3.3	Étude du système PAA / 8CB.....	44
3.3.1	Séparation de phases.....	45
3.3.2	Orientation de 8CB dans les films étirés.....	46
3.4	Étude du système PAA / BL006.....	56
3.4.1	Séparation de phases.....	56
3.4.2	Orientation de BL006 dans les films étirés.....	58
3.5	Discussion.....	63

CHAPITRE 4 - RÉORIENTATION DANS UN CHAMP ÉLECTRIQUE.....	67
4.1 Mesures sans polariseurs.....	68
4.2 Mesures avec polariseurs.....	70
4.3 Discussion.....	72
CONCLUSION.....	75
BIBLIOGRAPHIE.....	77

## **LISTE DES TABLEAUX**

1. Températures de transition des cristaux liquides utilisés.....18
2. Propriétés physiques des matrices de polymère utilisées.....19

## LISTE DES FIGURES

1. Représentation schématique des directeurs CL nématique et smectique.....	4
2. Représentation schématique d'un système de CLDP, où un film inséré entre deux électrodes d'ITO, comprend des gouttelettes CL bipolaires qui possèdent un axe de symétrie autour duquel est développé le champ de directeurs.....	7
3. Configurations du champ de directeurs bipolaire et radiale.....	12
4. Déformations des principales constantes élastiques.....	12
5. Schéma illustrant le principe d'opération des CLDP orientés.....	15
6. Changement de la forme d'un film lors de l'étirement uniaxe.....	24
7. Changement de la forme d'un film lors de l'étirement latéral.....	26
8. Courbes de DSC de 2 <sup>e</sup> chauffage de PAA et des cristaux liquides utilisés.....	27
9. Microphotographies du système PAA / 8CB (30 % de CL); a) sans polariseurs, à 150°C (grossissement 250X), b) sous polariseurs croisés, à 30°C (grossissement 400X).....	29
10. Microphotographie du système PAA / 8CB (30 % de CL) prises par M.E.B.....	29
11. Représentation schématique du montage utilisé pour effectuer les mesures électro-optiques.....	33
12. Courbes de DSC de 2 <sup>e</sup> chauffage pour 8CB pur et pour différentes concentrations de CL pour le système PCL / 8CB.....	35
13. Courbes DSC de 2 <sup>e</sup> chauffage du PCL pur et du mélange PCL / 8CB à différentes concentrations de CL.....	35
14. Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB du système PCL / 8CB à 10 et 30 % de concentrations de CL en fonction du taux d'étirement.....	37
15. Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB en fonction de la température d'étirement pour des films à deux concentrations en CL étirés à des taux similaires.....	37
16. Courbes de DSC de 2 <sup>e</sup> chauffage pour le mélange (PCL+PCV) / 8CB avec 30 % de CL et pour 8CB pur.....	41

17. Microphotographies du mélange (PCL+PCV) / 8CB avec 30 % de CL. <i>a)</i> et <i>b)</i> 30 et 45 minutes après refroidissement et <i>c)</i> 45 minutes après refroidissement pour $\lambda = 3,0$ .....	41
18. Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB pour les films du mélange (PCL+PCV) / 8CB étirés à différents taux, immédiatement ( $\Delta$ ) et une heure après le refroidissement ( $O$ ).....	43
19. Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB avec 30 % de CL dans le mélange (PCL+PCV) en fonction de la température d'étirement pour un seul $\lambda$ de 4,5.....	43
20. Courbes de DSC (2 <sup>e</sup> chauffage) du système PAA / 8CB à 4 différentes concentrations en CL. La courbe du PAA pur est aussi présentée.....	45
21. Microphotographies non polarisées à 130°C du système PAA / 8CB, photo <i>a)</i> 5 % de 8CB, <i>b)</i> 10 % de 8CB, <i>c)</i> 30 % de 8CB et <i>d)</i> 50 % de 8CB.....	47
22. Microphotographies polarisées du système PAA / 8CB prises à 30°C, photo <i>a)</i> avec 10% de 8CB, <i>b)</i> avec 30 % de 8CB et <i>c)</i> avec 50 % de 8CB.....	47
23. Microphotographies optiques du système PAA / 8CB avec 30 % de CL. Photos <i>a</i> , <i>b</i> et <i>c</i> : microscopie optique à $\lambda = 1,0, 1,5$ et $6,0$ à 130°C.....	49
24. Microphotographies électroniques du système PAA / 8CB avec 30 % de CL. Photos <i>a</i> ), <i>b</i> ) et <i>c</i> ) : $\lambda = 1,0, 1,5$ et $5,5$ .....	49
25. Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB pour les films étirés à 130°C et refroidis à l'ambiante à différents taux d'étirement pour le mélange PAA / 8CB à trois concentrations en CL.....	51
26. Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB pour des films étirés à différents taux en fonction de la température.....	51
27. Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB pour les films étirés avec 30 % de CL dans le mélange à différents taux d'étirement.....	53
28. Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB après refroidissement pour les films étirés à $\lambda = 6-7$ du mélange PAA / 8CB avec 30 % de CL à trois températures.....	53
29. Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB par étirement latéral de films étirés à différents taux pour le mélange PAA / 8CB avec 30 % de CL.....	55

30. Microphotographies de l'étirement latéral, à 130°C, pour le système PAA / 8CB avec 30 % de CL. Photos : a) $\lambda_{\text{initial}} = 5,0$ ; avant étirement latéral; b) $\lambda_{\text{initial}} = 3,0$ ; $\lambda_{\text{final}} = 3,0$ ; c) $\lambda_{\text{initial}} = 5,0$ ; $\lambda_{\text{final}} = 6,0$ .....	55
31. Courbes de DSC (2 <sup>e</sup> chauffage) pour le système PAA / BL006 avec 30 % de CL et, pour BL006 pur.....	57
32. Microphotographies du mélange PAA / BL006 avec 30 % de CL pour des films non étirés avec polariseurs croisés à 30°, et sans polariseurs à 130°C.....	57
33. Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de BL006 pour des films étirés à 110 et 140°C du système PAA / BL006 avec 30 % de CL à différents taux d'étirement.....	59
34. $P_2$ obtenu pour des films étirés à différents taux à 110°C et par la suite soumis à un chauffage à 140°C pendant 10 minutes.....	59
35. Microphotographies de films étirés à 110°C avec $\lambda = 2,0$ et à 140°C avec $\lambda = 1,5$ pour le système PAA / BL006 à 30 % en CL.....	61
36. Microphotographies d'un film, du système PAA / BL006 avec 30 % de CL, étiré à 110°C et du même film chauffé à 140°C pour un taux d'étirement entre 2,0-2,5.....	61
37. Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de BL006 pour des films étirés à $\lambda = 2,5$ du système PAA / BL006 avec 30 % de CL en fonction de la température d'étirement.....	62
38. Représentation schématique du mécanisme de déformation et d'orientation des molécules CL à l'intérieur de cavités bipolaires lors de l'étirement des gouttelettes CL nématiques.....	64
39. Représentation schématique du mécanisme de déformation et d'orientation des molécules CL à l'intérieur de cavités bipolaires lors de l'étirement de gouttelettes liquides.....	66
40. Courbes de réorientation des molécules CL sous un champ électrique pour des films étirés à différents taux d'étirement du mélange PAA / BL006 avec 30 % de CL.....	69
41. Courbes électro-optiques de réorientation de CL obtenues avec polariseurs croisés pour trois échantillons du système PAA / BL006 avec 30 % de CL.....	71
42. Représentation schématique de la réorientation des molécules sous l'effet d'un champ électrique.....	73



## INTRODUCTION

Les cristaux liquides dispersés dans les polymères (CLDP) font l'objet de beaucoup d'études depuis plus d'une vingtaine d'années. Depuis la fin des années quatre-vingt, des recherches intensives ont été entreprises dans le but d'explorer les différentes applications possibles, qui incluent des dispositifs de contrôle de lumière, des écrans à affichage de cristaux liquides (ACL), des pare-soleil et divers dispositifs de fenêtres « intelligentes » [2,4]. De toutes les études consacrées aux CLDP, peu d'entre elles ont porté une attention aux films de CLDP comportant une orientation uniforme des molécules du cristal liquide, encore moins sur les corrélations entre l'orientation CL et les propriétés électro-optiques.

Les travaux de recherche décrits dans ce mémoire représentent une première étude sur l'induction de l'orientation moléculaire du CL dans les CLDP par étirement mécanique. Ce projet fait partie des efforts investis dans notre laboratoire dans le but d'explorer les CLDP orientés. L'idée de base est de générer des effets électro-optiques intéressants par l'existence d'une orientation du CL avant l'application d'un champ électrique. Deux cristaux liquides nématiques et plusieurs polymères ont été utilisés dans nos études.

Ce mémoire contient quatre chapitres. Le premier chapitre introduit au domaine des cristaux liquides dispersés dans les polymères en élaborant plusieurs notions relatives aux cristaux liquides et à la configuration respective des gouttelettes CL. De plus, la préparation et les applications des CLDP y sont traitées; une dernière partie sur les CLDP orientés complète le chapitre 1. Le deuxième chapitre porte sur les méthodes expérimentales développées tout au long de ces études. Elles concernent notamment le choix des matériaux utilisés, la préparation des différents systèmes étudiés et les étirements mécaniques réalisés sur chacun des systèmes. Les détails concernant les conditions pour l'étirement uniaxe et latéral sont aussi abordés. Le chapitre 2 se termine par une partie traitant de la caractérisation et des appareils utilisés, entre autres, la calorimétrie différentielle à balayage et les différentes techniques de microscopie, ainsi

que sur les différentes mesures effectuées sur les films de CLDP. Le troisième chapitre, quant à lui, présente les résultats obtenus concernant la séparation de phases, entre le CL et les matrices de polymères, et l'orientation du CL dans les différentes matrices de polymères : 8CB dans PCL, 8CB dans (PCL+PCV), 8CB dans PAA et BL006 dans PAA. L'orientation des cristaux liquides a été mesurée par dichroïsme infrarouge et a pu être déterminée en fonction de l'extension des films et de la température d'étirement. Nous discutons des différents facteurs influençant l'orientation macroscopique des molécules CL, y compris le plus déterminant, l'ancrage des molécules CL à l'interface de polymère.

Les films étirés de CLDP montrent d'intéressantes nouvelles propriétés électro-optiques relatives à la réorientation du CL et à l'effet de polarisation des films de CLDP avec des gouttelettes étirées. Toujours dans le but d'explorer le domaine des CLDP, le quatrième et dernier chapitre traite des mesures électro-optiques préliminaires réalisées sur le système PAA / BL006. Des mesures de transmission de la lumière sous l'effet d'un champ électrique, avec et sans polarisation, sont effectuées sur les films étirés à différents taux d'étirement. Nous discutons principalement de la réorientation des molécules CL, des effets du voltage critique, de l'effet d'hystérésis et du contraste des films de CLDP.

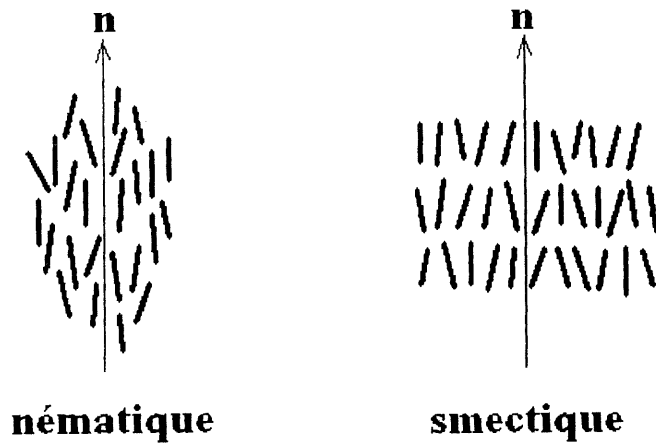
## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION AUX CRISTAUX LIQUIDES DISPERSÉS DANS LES POLYMÈRES

#### 1.1 Cristaux liquides dispersés dans les polymères

##### 1.1.1 Cristaux liquides

Les cristaux liquides (CL) sont définis comme une classe de matériaux anisotropes, c'est-à-dire, que leurs propriétés sont dépendantes de la direction dans laquelle elles sont mesurées. Les CL sont en fait une catégorie de molécules qui possèdent une double « personnalité ». D'ailleurs comme le nom l'indique, les CL sont des molécules qui se comportent à la fois comme un cristal et comme un liquide, selon leur fluidité, leur ordre et leurs transitions de phases respectives. L'ordre moléculaire présent dans les CL est le facteur déterminant pour leurs propriétés anisotropes. Généralement, ce sont des molécules formées par des groupements aromatiques et par des chaînes alkylées linéaires. Il existe plusieurs catégories de CL, et la particularité les décrivant se situe au niveau de leur ordre respectif. Les différentes catégories comprennent, entre autres, les CL nématiques, smectiques et cholestériques. Les deux principaux types de CL sont nématique et smectique. Pour chacune de ces catégories de CL, on peut définir un axe le long duquel les molécules CL sont orientées et positionnées. Cet axe particulier est appelé directeur d'orientation des CL et correspond à la direction moyenne de l'alignement des molécules CL [1]. La figure 1 présente deux catégories de CL. Les CL nématiques sont alignés le long du directeur et possèdent donc un seul ordre orientationnel comparativement aux CL smectiques qui, en plus de posséder un ordre orientationnel le long du directeur, ont aussi un ordre positionnel leur donnant la caractéristique de s'orienter en différentes couches doublement alignées. Les CL sont aussi caractérisés par des températures de transition spécifiques. Chacune de ces températures est accompagnée d'un changement de phases s'opérant au niveau de la



**Figure 1: Représentation schématique des directeurs CL nématique et smectique, où  $n$  est le directeur de l'orientation moyenne.**

structure du CL. Par exemple, pour un cristal liquide nématique, il existe une première transition pour le passage de la phase cristalline à la phase CL nématique et une autre pour le passage de la phase nématique à la phase liquide (isotrope). Chaque transition, en fonction d'une échelle de température croissante, est marquée par une perte au niveau de l'organisation spatiale des molécules CL. Le chauffage d'un CL nématique permet de détruire l'arrangement cristallin pour rejoindre un état désordonné typique des liquides. En fait, l'ordre à longue portée observé chez un solide parfait est conservé tout en cohabitant avec une structure désordonnée imparfaite, comme dans le cas des liquides. L'état nématique CL correspond donc à une mésophase intermédiaire entre un solide et un liquide.

Une des caractéristiques importantes des CL est leur facilité à s'orienter en raison de leur fluidité et de leur structure ordonnée. Par exemple, l'application d'un champ électrique sur un CL provoque l'induction d'une orientation des molécules CL à l'échelle macroscopique en raison de leurs propriétés électriques [1]. De plus, l'effet d'orientation

induit des CL, observé en relation avec un champ électrique appliqué, est supérieur à ce que l'on observe chez les solides et les liquides [1]. Lorsque des molécules ayant un moment dipolaire permanent sont exposées à un champ électrique, ces dipôles peuvent s'aligner le long de la direction du champ électrique. En ce qui concerne les molécules qui ne possèdent pas de dipôle permanent, l'application d'un champ électrique provoque un moment dipolaire induit qui contribue à la polarisation de la molécule. La polarisation est simplement le moment dipolaire induit par unité de volume, symbolisé par le vecteur  $P$ . L'orientation résultante face au champ électrique appliqué n'est pas un effet majeur chez les solides et liquides, mais peut être beaucoup plus importante pour les CL. Par exemple, si la molécule CL possède un moment dipolaire permanent élevé, parallèle au grand axe de la molécule, l'anisotropie de la constante diélectrique du CL est large. Si les molécules CL sont hautement polarisables, leur permittivité relative (constante diélectrique) est élevée et cela leur confère la propriété de s'aligner dans un champ électrique. Chaque CL possède une composante de la permittivité le long de son directeur,  $\epsilon_{//}$ , et une autre composante perpendiculaire au directeur,  $\epsilon_{\perp}$ . On définit donc l'anisotropie diélectrique comme étant la différence des deux composantes, c'est-à-dire,  $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ . Elle peut être soit positive ou négative tout dépendant du moment dipolaire permanent et de la polarisabilité de la molécule. Une valeur d'anisotropie diélectrique positive signifie que l'orientation du CL se fera parallèle à la direction du champ électrique appliqué tandis qu'une valeur négative indique une orientation perpendiculaire [2,3].

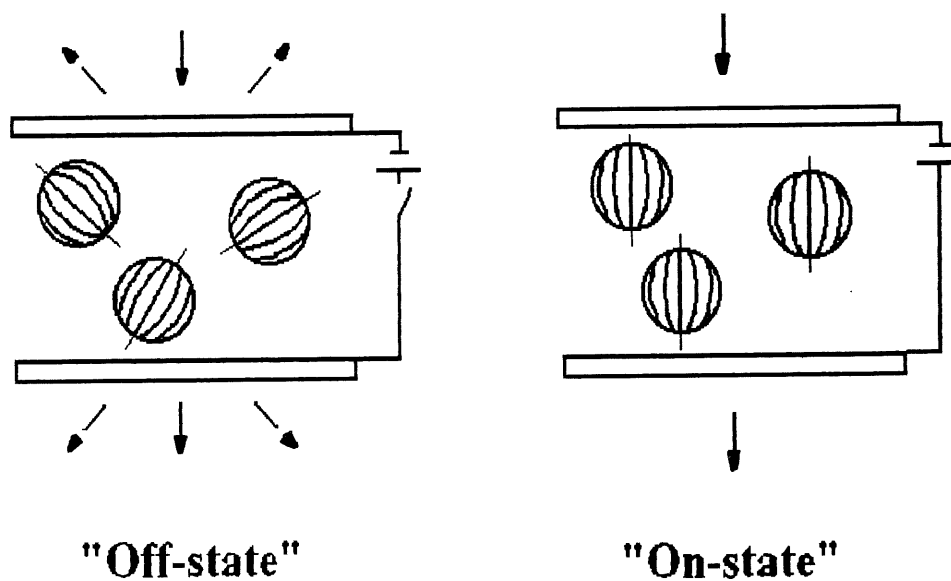
### 1.1.2 Cristaux liquides dispersés dans les polymères : matériaux électro-optiques

Les cristaux liquides dispersés dans les polymères (CLDP) sont une nouvelle classe de nouveaux matériaux présentant d'intéressantes propriétés [4-7]. Ils sont obtenus en incorporant un CL à une matrice de polymère choisie. Le point de départ pour la fabrication de systèmes de CLDP comprenant des CL est l'obtention d'une séparation de phases entre le CL et le polymère utilisé. La séparation de phases s'effectuant dans

l'échantillon est cruciale pour obtenir des gouttelettes CL distinctes de la matrice de polymère. Il s'agit en fait d'obtenir, par séparation de phases, une dispersion de fines gouttelettes CL à l'intérieur d'une matrice de polymère [7,8]. Le principe d'opération des systèmes de CLDP repose sur la modulation électrique de l'indice de réfraction d'un CL, dans le but de correspondre ou non à l'indice de réfraction d'un solide (polymère) transparent, optiquement isotrope. La figure 2 est une représentation schématique d'un système de CLDP. L'exemple présenté démontre la possibilité de contrôler la transparence d'un film par l'effet d'un champ électrique appliqué. Il s'agit donc de trouver un système où les indices de réfraction du CL et de la matrice de polymère sont compatibles. Le polymère possède un indice de réfraction appelé  $n_{pol}$  tandis que le CL possède quant à lui, deux indices de réfraction. L'indice de réfraction extraordinaire,  $n_e$ , est défini pour la valeur mesurée dans la direction de l'axe de symétrie de la gouttelette et l'indice de réfraction ordinaire  $n_o$ , mesuré dans toutes les directions perpendiculaires à l'axe de symétrie. Habituellement pour les CL nématiques, l'indice de réfraction extraordinaire est plus élevé que celui ordinaire ( $n_e \approx 1,75$  et  $n_o \approx 1,50$ ).

Généralement, les gouttelettes de CL ont une taille de l'ordre du micron. Cela dépasse largement la longueur d'onde de la lumière utilisée et c'est pour cette raison que nous sommes en mesure d'assister aux différents phénomènes optiques et électro-optiques chez les films de CLDP. Considérons une seule gouttelette CL. Si la lumière incidente se propage avec son champ électrique parallèle à l'axe de symétrie de la gouttelette, elle va ressentir l'indice de réfraction  $n_e$ . Par contre, si son champ électrique est perpendiculaire à l'axe de symétrie, c'est  $n_o$  qui est effectif. En ce qui a trait au montage, concrètement il s'agit d'un film mince de CLDP inséré entre deux lamelles de verre recouvertes d'une couche d'électrode transparente. La mince couche d'électrode est constituée d'un oxyde d'indium-étain (ITO). Il est par la suite possible d'appliquer un champ électrique d'une certain gradient à l'intérieur du montage. En se référant à la figure 2, voici les deux situations se présentant et dont le principe de fonctionnement est maintenant bien connu

[15,31-33]. Sans la présence d'un champ électrique (« off-state »), il y a une forte diffusion de la lumière et le film mince présente un aspect opaque. La forte diffusion de la lumière provient du fait que celle-ci, en traversant le film, ne ressent que la valeur moyenne des indices de réfraction de  $n_e$  et  $n_o$ . La valeur moyenne, appelée  $n_{eff}$ , est simplement  $(n_e + n_o) / 2$  et correspond à l'indice de réfraction ressenti par la lumière traversant un film où l'orientation des directeurs des gouttelettes est aléatoire. Comme  $n_{eff} \neq n_{pol}$ , et avec les axes de symétrie des gouttelettes orientés dans toutes les directions, la lumière est fortement diffusée. Par contre, lorsque le montage est soumis à un champ électrique (« on-state »), celui-ci a pour effet d'aligner le champ de directeurs (toutes les molécules CL) parallèlement à la direction du champ appliqué.



**Figure 2 :** Représentation schématique d'un système de CLDP, où un film inséré entre deux électrodes d'ITO, comprend des gouttelettes CL bipolaires qui possèdent un axe de symétrie autour duquel est développé le champ de directeurs.

Maintenant, pour une lumière se propageant face à la normale du plan du film, celle-ci traverse l'échantillon et ne ressent que l'indice de réfraction  $n_o$  (perpendiculaire à l'axe de symétrie de la gouttelette). La très faible différence d'indices entre  $n_o$  et  $n_{pol}$  ( $n_o - n_{pol} \approx 0$ ) provoque une transmission de la lumière et l'aspect du film devient transparent lors de la réorientation des molécules CL sous l'application du champ électrique. Généralement, le contraste entre l'état de forte diffusion et l'état de transmission augmente si l'écart entre  $n_{eff}$  et  $n_{pol}$  est plus grand et celui entre  $n_o$  et  $n_{pol}$  est plus petit [12,13]. Ces propriétés électro-optiques sont la base des applications des systèmes de CLDP pour des affichages aux cristaux liquides (ACL), pour des fenêtres « intelligentes » et pour certains exemples de vitres d'automobile (pare-soleil) [9].

### 1.1.3 Préparation de CLDP

Lors de la préparation de CLDP, la condition primordiale est d'obtenir une séparation de phases entre le CL et la matrice de polymère [2,9,11]. Si cette condition n'est pas validée, le CL risque de se retrouver solubilisé totalement dans la matrice et d'agir comme simple diluant. Généralement, même pour les CLDP bien connus et étudiés, la solubilité des CL envers la matrice de polymère n'est pas nulle. Il existe une très faible proportion de CL qui est solubilisée dans le polymère lors de la séparation de phases et donc, qui n'intervient pas lors de la réorientation des molécules CL sous un champ électrique. La séparation de phases entraîne inévitablement la formation de fines gouttelettes CL de différentes tailles dispersées dans la matrice de polymère. La taille des gouttelettes CL est un des facteurs importants à considérer face à l'orientation des gouttelettes soumises à un champ électrique [2,9,17,29]. La cinétique de séparation de phases s'opérant dans le film influence grandement la taille des gouttelettes. Une cinétique de séparation de phases rapide a tendance à produire des gouttelettes plus petites tandis que le phénomène contraire survient lors d'une cinétique plus lente. Il existe différentes méthodes d'obtention de films de CLDP; celles-ci sont divisées en deux classes. La première consiste à obtenir un film par une méthode d'émulsion [14]. C'est une méthode qui



consiste à disperser un CL dans une solution aqueuse d'un polymère. Une fois que les particules colloïdales du CL sont bien dispersées dans la solution, celle-ci est coulée. Avec l'évaporation du solvant, à mesure que le film sèche, le polymère se solidifie en une phase solide emprisonnant les gouttelettes de CL. La deuxième classe regroupe toutes les méthodes faisant intervenir une séparation de phases du CL et de la matrice de polymère provenant d'une solution homogène [15]. La différence majeure par rapport à la méthode par émulsion se situe au niveau de la solution de départ. Celle-ci est constituée d'un mélange homogène miscible du CL et du polymère dissous dans un même solvant organique. Par contre, l'emploi d'un solvant organique compatible avec les deux réactifs limite le choix de celui-ci.

Pour cette deuxième classe de méthodes de préparation de CLDP, la séparation de phases peut être induite par trois modes différents: par polymérisation, par effet thermique et par évaporation du solvant. Les trois acronymes suivants désignent chacun des modes. D'abord, « PIPS » [7,13,15,16,30,34], pour une séparation de phases induite par polymérisation, « TIPS » [13,35], pour une séparation de phases induite par effet thermique et finalement « SIPS », pour une séparation de phases induite par une évaporation du solvant [2,13,16,35]. Par ailleurs, peu importe la méthode utilisée, l'obtention de bons films minces est possible avec des concentrations de CL variant de 5 à 50 % (et même jusqu'à 90 % dans certains cas). Dans le mode « PIPS », le cristal liquide est mélangé avec un monomère ou un oligomère servant de solvant face au CL. La séparation de phases est induite par une polymérisation du monomère (ou de l'oligomère) amorcée soit par un chauffage, par la lumière ou par une radiation quelconque. La séparation de phases se produit soit par décomposition spinodale ou par germination et croissance des gouttelettes. La croissance des chaînes du polymère crée une matrice où les gouttelettes CL sont isolées, en très grande partie, de celle-ci. En ce qui concerne le mode « TIPS », le CL est d'abord miscible avec un polymère thermoplastique fondu à une température élevée. Le refroidissement de cette dernière solution, comme pour beaucoup de mélanges binaires formés d'un polymère et d'un

composé de petites molécules, provoque une séparation de phases entre le CL et le polymère. Cette méthode est la moins utilisée pour la préparation de films de CLDP. Les propriétés des films obtenus par le mode « TIPS » sont souvent difficiles à reproduire et très instables à haute température, là où le CL et le polymère sont en fait miscibles. Finalement, le dernier mode « SIPS » réfère à une situation où le CL et le polymère sont mélangés et dissous ensemble dans un solvant organique dans le but de former une seule phase. L'évaporation du solvant lors de la formation du film provoque une séparation de phases entre les gouttelettes CL et la matrice. Un fait intéressant est que si le polymère utilisé dans le mode « SIPS » est un polymère thermoplastique, il est possible de jouer sur la taille des gouttelettes CL en utilisant subséquemment le mode « TIPS ». Le film mince est chauffé jusqu'à ce que le CL soit miscible avec le polymère. Par la suite, le refroidissement contrôlé provoque la séparation de phases voulue et par le fait même, un contrôle sur la taille des gouttelettes CL formées.

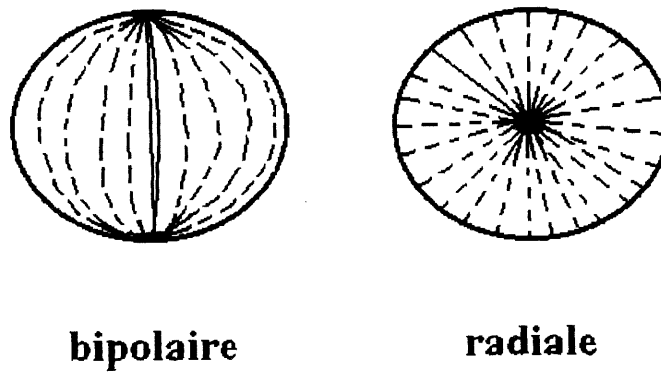
Contrairement aux modes « TIPS » et « SIPS », le mode « PIPS » est un processus irréversible en considérant l'obtention de points de réticulation du réseau formé au cours de la polymérisation. La matrice formée est durable et mène à une bonne stabilité au niveau des propriétés électro-optiques. Dans le mode « SIPS », le précurseur liquide subit de très grandes variations de volume au cours de la séparation de phases. Par ailleurs, les films formés par les modes « PIPS » et « TIPS » ne subissent que de très faibles rétractions au niveau des chaînes de polymère lorsque celui-ci devient non miscible avec le CL. Donc, les gouttelettes ne sont que très peu touchées et l'alignement des molécules CL peu perturbé par la déformation.

#### 1.1.4 Configurations des gouttelettes CL

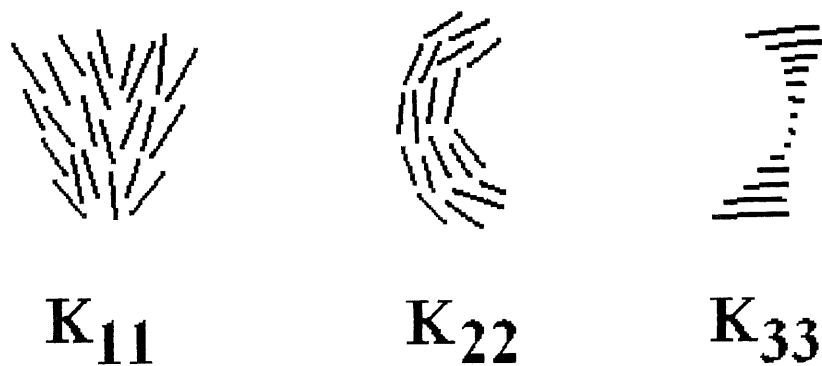
Généralement, lors de la séparation de phases, le film formé est constitué de gouttelettes CL de forme sphérique. Cette morphologie précise obtenue par séparation de phases (décomposition binodale) ou par décomposition spinodale provient essentiellement de la

dégradation du réseau continu formé lors de la coulée. Le processus de « coarsening » d'un réseau peut entraîner un bris de celui-ci, et d'autant plus que le CL est un fluide, et mener à la formation de gouttelettes. De plus, les surfaces sphériques sont celles qui possèdent une énergie libre minimale. L'orientation de l'ensemble des molécules CL à l'intérieur d'une gouttelette peut se développer de différentes façons. Cette orientation est la moyenne de tous les directeurs présents dans la gouttelette et est définie comme étant le champ de directeurs. Plusieurs configurations du champ de directeurs existent pour des gouttelettes CL. Les deux configurations les plus représentatives [2], souvent rencontrées dans le domaine des cristaux liquides, sont schématisées à la figure 3. La configuration bipolaire est décrite par son champ de directeurs autour de l'axe de symétrie rejoignant les deux pôles. Les extrémités de la gouttelette correspondent aux deux pôles, auxquels sont associés deux points de défauts [19,20 ]. La configuration radiale, quant à elle, développe son champ de directeurs en partant du centre de la gouttelette et en rejoignant la paroi de celle-ci. Un seul défaut est présent et il se situe en plein centre de la gouttelette. Il n'est généralement pas possible d'enfermer le champ de directeurs à l'intérieur des formes sphériques sans provoquer la création de structures (points) de défauts. Les différentes configurations de gouttelettes CL possèdent chacune un nombre variable de défauts. Ils peuvent exister sous forme de points et de lignes, à la surface ou à l'intérieur même de la gouttelette, et cette dernière adoptera une configuration qui tend à minimiser le nombre de ces défauts. Ces défauts ont la particularité de stabiliser (ou déstabiliser) la configuration particulière d'une gouttelette.

La configuration d'une gouttelette CL est d'ailleurs déterminée par une balance de plusieurs facteurs dont les plus importants sont l'ancrage des molécules CL à l'interface avec la matrice de polymère et leurs constantes élastiques respectives [2] et avec comme résultat la présence inévitable de défauts dans les configurations. Les facteurs physiques de la forme et de la taille des gouttelettes, de moindre importance, sont aussi des facteurs à considérer. La configuration bipolaire possède un ancrage des molécules CL parallèle à l'interface avec le polymère tandis que pour le cas de la configuration radiale, les



**Figure 3:** Configurations du champ de directeurs bipolaire et radiale. Les régions sombres indiquent les points de défauts (distorsions).



**Figure 4:** Déformations des principales constantes élastiques.

molécules CL sont ancrées perpendiculairement à la paroi de la gouttelette (figure 3). L'énergie associée à l'ancrage des molécules CL, qui force celles-ci à adopter une configuration spécifique, est beaucoup plus importante que les différentes forces élastiques à l'intérieur même de la gouttelette. Il existe trois constantes élastiques majeures pour les déformations du champ de directeurs qui sont représentées par la lettre K suivi d'un nombre en indice, et elles sont représentées à la figure 4. Il y a la constante  $K_{11}$  qui correspond à la constante élastique d'évasement (« splay »), la constante de pliage (« bend »)  $K_{22}$ , et  $K_{33}$  pour la constante élastique de torsion (« twist »). Ces trois constantes possèdent un module d'élasticité autour de  $10^{-11}$  N (voir équation p.14). Ces forces élastiques déterminent si la configuration à l'intérieur de la gouttelette est simple ou complexe, et le nombre de défauts présents.

L'équilibre entre les forces d'ancrage, qui imposent un champ de directeurs, et les énergies élastiques, dues aux déformations du champ de directeurs, détermine le type de configuration. La déformation élastique majeure présente chez la configuration bipolaire est une déformation de pliage. Elle est représentée par la courbure du champ de directeurs entre les deux pôles de la gouttelette, et la constante  $K_{22}$  y est associée. De plus, il y a aussi une déformation d'évasement ( $K_{11}$ ) qui survient aux deux pôles, près de chacun des points de défauts majeurs.

La configuration radiale, quant à elle, est la configuration la plus souvent rencontrée chez les gouttelettes CL à ancrage perpendiculaire. Cette configuration possède une symétrie sphérique avec un seul point de défaut majeur et la seule déformation présente à l'intérieur de cette structure est la déformation d'évasement ( $K_{11}$ ). Un des moyens les plus efficaces pour obtenir la configuration radiale chez les CL nématiques est d'effectuer la dispersion du CL dans une matrice de polymère à faible énergie libre de surface qui favorise un ancrage des molécules CL perpendiculaire. La présence de champs électrique ou magnétique peut altérer la configuration des gouttelettes CL. Le champ externe appliqué provoque simplement un changement de la direction du champ de directeurs, par

une rotation, mais aucun changement de la forme de la gouttelette. Par contre, pour d'autres types de configurations, le champ appliqué force le champ de directeurs à changer d'une forme à une autre. Par exemple, si l'on soumet une gouttelette CL nématique à configuration bipolaire à un champ électrique ou magnétique suffisamment fort, le champ de directeurs de l'orientation des molécules CL s'alignera de façon parallèle au champ appliqué pour le cas d'un CL possédant une anisotropie diélectrique positive et, perpendiculaire pour une anisotropie diélectrique négative [3]. Une gouttelette de 1  $\mu\text{m}$  de rayon requiert un champ électrique approximatif de 0.3 V /  $\mu\text{m}$ , en autant que les valeurs des différents paramètres soient :  $K \approx 10^{-11}$  N (en utilisant uniquement la prochaine équation),  $\Delta\epsilon \approx 10$  et  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  N\*V<sup>-2</sup>, où K est une constante élastique,  $\Delta\epsilon$  est l'anisotropie diélectrique du CL et  $\epsilon_0$  représente la permittivité du vide. L'équation suivante [17] décrit la longueur de corrélation  $\xi$ , échelle de longueur à laquelle une déformation élastique est induite par un champ électrique :

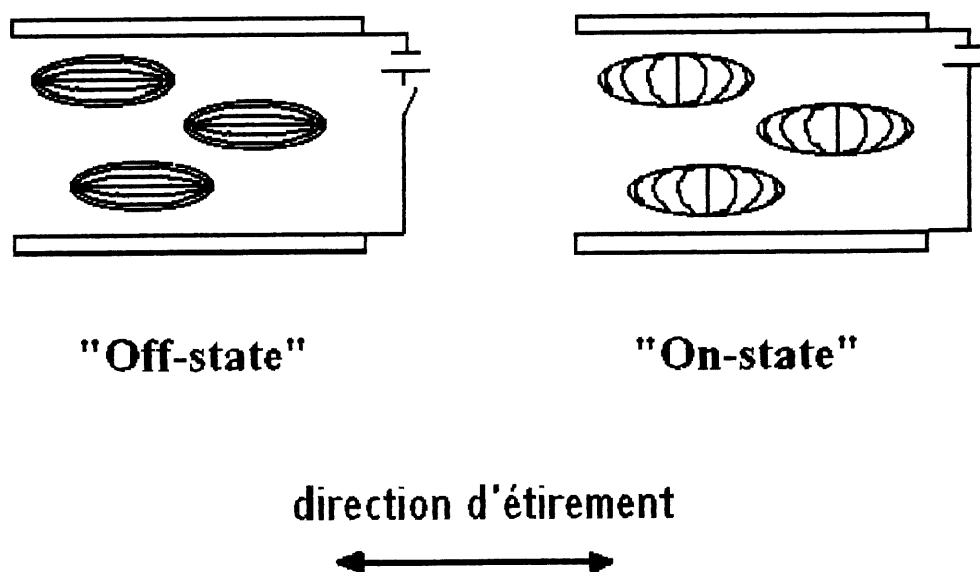
$$\xi = 1 / E ( K / \epsilon_0 \Delta\epsilon )^{1/2}$$

Cette équation nous permet d'avoir une estimation de la valeur du champ électrique nécessaire pour effectuer une réorientation du CL à l'intérieur des gouttelettes de rayon connu.

## 1.2 Cristaux liquides orientés dispersés dans les polymères

Comme montré à la figure 2, sans la présence d'un champ électrique (« off-state »), les films de CLDP diffusent fortement la lumière en raison de l'orientation aléatoire des axes de symétrie des différentes gouttelettes et de la différence entre les indices de réfraction  $n_{\text{eff}}$  et  $n_{\text{pol}}$ . Autrement dit, dans cet état, les molécules CL sont bien orientées à l'intérieur d'une gouttelette, mais dans l'ensemble, l'orientation des directeurs des gouttelettes est aléatoire et on ne voit pas, à l'échelle macroscopique, le développement d'une orientation

des molécules CL (p. ex. sur 1 mm). Quelques études ont mentionné la déformation des gouttelettes (sphérique  $\rightarrow$  elliptique) lors du processus de mise en forme, produisant un effet d'alignement des axes de symétrie le long d'une certaine direction. Par exemple, si une déformation par cisaillement est appliquée pendant un processus (mode « PIPS »), des gouttelettes allongées sont obtenues, avec l'orientation moyenne des molécules CL suivant la direction de cisaillement [10,35,45]. Dans les rares articles impliquant les systèmes à CLDP déformés, soit par étirement ou cisaillement, aucune d'entre elles n'a encore mesuré l'orientation des molécules CL et il semble que très peu de recherches ont été entreprises afin de comprendre les processus d'orientation et les conséquences sur leurs différentes propriétés. Pourtant, les systèmes de CLDP orientés démontrent d'intéressantes propriétés, comme suggéré dans une étude publiée en 1993 [18]. Dans cette étude, l'utilisation de films de CLDP orientés comme polariseurs a été proposée. La figure 5 présente un schéma du montage comprenant des films déformés. Les gouttelettes CL de films déformés possèdent leur axe de symétrie le long de la direction de déformation. D'abord, on doit visualiser la lumière incidente se propageant de façon



**Figure 5:** Schéma illustrant le principe d'opération des CLDP orientés.

perpendiculaire par rapport à la surface du film. Si la lumière incidente est polarisée parallèlement à la direction de la déformation, celle-ci est fortement diffusée en raison la plus grande différence d'indices de réfraction entre le CL et le polymère  $[(n_e - n_{pol}) > (n_{eff} - n_{pol})]$ . Par contre, une lumière polarisée perpendiculairement à la direction de la déformation est fortement transmise parce que l'indice de réfraction ressenti par la lumière ( $n_o$ ) est égal à celui de la matrice de polymère ( $n_o = n_{pol}$ ). Pour le cas d'une lumière non polarisée ayant traversé le film, les composantes de la lumière qui sont conservées sont essentiellement celles qui possèdent le vecteur du champ électrique perpendiculaire à la déformation. Autrement dit, la lumière transmise est donc polarisée. Cependant, si lorsqu'on applique un champ électrique, toutes les molécules sont orientées, toutes les composantes de la lumière incidente sont alors transmises. La lumière incidente ressent l'indice de réfraction ordinaire du CL ( $n_o = n_{pol}$ ) et il y a disparition de la polarisation. L'effet de polarisation de films de CLDP orientés peut donc être modulé (contrôlé) par l'application d'un champ électrique.

Nous pensons que ceci n'est qu'un exemple qui illustre bien les possibilités pour les films de CLDP orientés de générer de nouveaux effets électro-optiques. De nouvelles applications peuvent aussi être envisagées. Dans le laboratoire, nous avons initié un programme de recherches visant à explorer les CLDP orientés. L'idée de base est d'induire une orientation uniforme et macroscopique des molécules CL dans les films de CLDP (dans le « off-state ») dans lesquels les gouttelettes sont vues comme des cavités de polymère modifiées, dans le but d'étudier les propriétés électro-optiques. Mais avant tout, nous devons d'abord analyser des questions fondamentales dont les réponses seront les bases pour le design de matériaux intéressants.

1. L'étirement d'un film de CLDP peut-il induire une orientation uniforme des molécules CL ?

Si oui, l'orientation obtenue est-elle stable ?



2. Quelles sont les conditions optimales pour obtenir une orientation moléculaire ?
3. Quels sont les cristaux liquides et les matrices de polymère qui peuvent être utilisés pour la préparation de films de CLDP ?

Dans ce mémoire, nous présentons une première étude systématique sur les films de CLDP orientés. Différents polymères et CL nématiques ont été utilisés pour obtenir des films de CLDP orientés par étirement. L'orientation des molécules CL a été mesurée à l'aide de la technique du dichroïsme infrarouge. Les résultats ont été analysés et interprétés en termes des différents facteurs tels que l'ancrage des molécules CL à l'interface de la gouttelette, la séparation de phases et la configuration des gouttelettes. Des mesures sur les propriétés électro-optiques des films de CLDP orientés ont également été réalisées. Comme il sera montré dans le reste du mémoire, ces études nous ont permis de répondre à d'importantes questions et d'approfondir de façon significative nos connaissances sur ces nouveaux matériaux.

## CHAPITRE 2

### MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

#### 2.1 Matériaux utilisés

##### 2.1.1 Choix des cristaux liquides

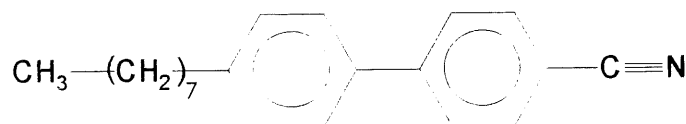
Les cristaux liquides 8CB et BL006 sont des CL commerciaux (provenant de la compagnie Aldrich© et BDH© respectivement) et relativement peu coûteux. Ce sont deux CL qui sont nématiques à la température ambiante (tableau 1). En effectuant un chauffage, 8CB passe de son état cristallin à son état nématique à 24°C et, à son état CL à son état isotrope (liquide) à 40°C. BL006 est un cristal en-dessous de zéro, tandis qu'à une température autour de 125-130°C, la transition nématique à liquide du CL survient. Le cristal liquide 8CB possède la structure chimique suivante :

**Tableau 1: Températures de transition des cristaux liquides utilisés**

Cristaux liquides	$T_{c-n}$ (°C)	$T_{n-i}$ (°C)
8CB	24	40
BL006	< 0	125-130

$T_{c-n}$  = température de transition cristal → nématique

$T_{n-i}$  = température de transition nématique → liquide



De l'autre côté, le cristal liquide BL006 est un mélange eutectique formé de plusieurs composés similaires à 8CB (composé de biphenylecarbonitrile à chaînes alkylées de différentes longueurs) dont la composition exacte n'a pas été révélée par la compagnie BDH©. Ce sont des CL couramment utilisés dans les recherches sur les matériaux de films de CLDP.

### 2.1.2 Choix des matrices de polymère

Les différentes caractéristiques des polymères employés sont résumées au tableau 2.

**Tableau 2: Propriétés physiques des matrices de polymère utilisées**

Polymère	Acronyme	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)
Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)	PCL	-65	55	42000	65000
Poly (chlorure de vinyle)	PCV	75	—	146151	284563
Poly (acide acrylique)	PAA	90	—	—	450000

$T_g$  = température de transition vitreuse

$T_f$  = température de fusion

$M_n$  = masse molaire moyenne en nombre

$M_w$  = masse molaire moyenne en poids

Le PCL est une matrice de polymère semi-cristalline dont la  $T_g$  se situe à  $-65^\circ\text{C}$  et la fusion du polymère survient à  $55^\circ\text{C}$ . Le PCV est un polymère ayant une  $T_g$  de  $75^\circ\text{C}$  mais aucune température de fusion car c'est une matrice amorphe. Le PAA est aussi une matrice de polymère amorphe et sa  $T_g$  se situe vers  $90^\circ\text{C}$ . Les masses molaires moyennes de chacune des matrices ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (GPC).

Le choix d'une matrice de polymère appropriée est primordial pour la préparation de films de CLDP orientés. L'exigence la plus sévère est que le CL utilisé doit posséder une faible solubilité dans la matrice de polymère choisie. En effet, puisque l'on veut étirer les films de CLDP, la concentration du CL est importante et, généralement, elle ne doit pas dépasser 40 % afin d'assurer une certaine intégrité mécanique des films de CLDP lors des étirements. Or souvent, le CL possède une solubilité importante, pouvant même dépasser 40 % dans beaucoup de polymères [2]. Les molécules CL solubilisées se comportent alors comme des diluants [7,12,13,30]. Ce sont seulement les molécules CL à l'intérieur des gouttelettes qui contribuent à l'orientation et aux propriétés électro-optiques. Pour les CLDP ordinaires, préparés directement à l'intérieur d'une cellule, la concentration de CL peut atteindre jusqu'à 90 % et une solubilité partielle du CL n'a pas d'effet dévastateur, bien qu'elle puisse affecter les différentes propriétés. Dans notre cas, si on ajoute 40 % de CL dans un mélange avec un polymère, une solubilité du CL proche de 30 % rend alors le matériau inutilisable. C'est exactement ce qui s'est passé lors des premiers essais que nous avons effectués.

Nous avons d'abord testé 8CB avec différentes matrices de polymère. Une concentration de CL à 30 % a été établie comme concentration de référence. Nous avons utilisé les différents polymères suivants: le poly(éthylméthacrylate) (PEM), le poly(butylméthacrylate) (PBM), le poly(vinylméthyléther) (PVME), le poly(styrène) (PS) le copolymère en blocs styrène-butadiène-styrène (SBS) et quelques poly(acrylates). Les CL étaient essentiellement solubilisés dans ces polymères. Nous avons constaté que les différents films formés avaient une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) beaucoup plus basse que celle observée pour le polymère pur et que l'étirement des films, souvent facile à réaliser, ne donnait naissance à aucune orientation des molécules CL. De plus, certains films ne pouvaient s'étirer convenablement sans casser ou fissurer et d'autres présentaient des bulles et des trous. Comme il sera discuté au chapitre 3, les CL qui ont été utilisés possèdent une très faible solubilité (< 5%) dans les matrices de PCL et de PAA. Cela

confère donc, pour ces deux matrices, une combinaison parfaite avec les deux cristaux liquides 8CB et BL006.

## **2.2 Préparation des films de CLDP orientés**

### **2.2.1 Films de PCL / 8CB et (PCL+PCV) / 8CB**

La première étape de la préparation des films de CLDP est l'obtention d'un film mince. D'abord la matrice de PCL et le CL 8CB sont dissous dans un volume de THF (tétrahydrofuranne) afin d'obtenir une solution à 6-7 % de concentration. Une agitation vigoureuse et constante, réalisée à l'aide d'une plaque magnétique et d'un barreau aimanté, est très utile afin d'obtenir une solution transparente et homogène. Des solutions de différentes concentrations sont préparées, variant de 10 à 50 % en CL. Le système avec 8CB dans un mélange miscible de PCL et de PCV est préparé de la même façon que le système PCL / 8CB. Le mélange miscible de PCL et de PCV est constitué de 55 % de PCL et de 45 % de PCV pour former une matrice à caractère amorphe. Dans ce cas-ci, une seule concentration de CL (30 % de 8CB) fut étudiée. Par contre, la solution homogène de départ possède une concentration de 5 %. Par la suite, les solutions homogènes sont coulées sur des lamelles de verre à l'aide d'une pipette Pasteur. La solution est déposée uniformément en une mince couche sur la surface préalablement mise à niveau. L'évaporation graduelle du solvant de dissolution (THF) permet d'obtenir la séparation de phases avec le mode « SIPS ». À mesure que celui-ci s'évapore, il y a l'apparition d'un film blanchâtre translucide. Après deux à trois heures de séchage sous la hotte, à température et pression ambiante, les films sont décollés de la lamelle de verre à l'aide d'une lame de rasoir et sont déposés minutieusement sur des plaques de Téflon™ et collés aux extrémités pour ensuite, subir un séchage thermique sous vide. Les plaques de Téflon™ sont utilisées dans le but de minimiser l'adhésion entre le film et la surface. Une température fixe est choisie pour éliminer toute trace de solvant résiduel. Pour le mélange PCL / 8CB, une température d'environ 60°C (à laquelle il y a une séparation de

phases en mode « TIPS » lors du refroidissement du film à l'ambiante) est choisie tandis que pour le cas du mélange (PCL+PCV) / 8CB, le séchage s'effectue à une température de 80°C. Le séchage quant à lui, est réalisé pendant une à deux journées, toujours sous vide.

Au cours de cette étude, nous avons eu à faire face à plusieurs difficultés d'ordre technique, notamment, au niveau du choix du solvant idéal et du décollement des films formés sur les lamelles de verre. Premièrement, pour le mélange de PCL / 8CB, l'emploi du THF constituait le meilleur solvant que l'on pouvait utiliser en raison de sa compatibilité avec le polymère (de faible polarité) et avec le CL (peu polaire). En effet, le THF réussit à dissoudre totalement les deux réactifs mélangés au bout de quelques minutes. Par ailleurs, l'utilisation d'eau distillée sur une extrémité de la lamelle de verre permet de procéder plus facilement au décollement des films. Effectivement, l'emploi d'eau distillée provoque un abaissement de la tension de surface du film vis-à-vis la surface de verre et favorise ainsi le décollement, sans introduire de perturbations au niveau de la surface du film mince.

#### 2.2.2 Films de PAA / 8CB et PAA / BL006

Les films du mélange PAA / 8CB sont préparés en solubilisant les deux réactifs dans l'éthanol. La concentration de la solution initiale est établie à 7 %. Deux à trois heures d'agitation magnétique vigoureuse sont nécessaires pour assurer l'homogénéité et la transparence de la solution. Des films de différentes concentrations (10, 30 et 50 % en CL) sont préparées pour le mélange PAA / 8CB. Pour ce qui est du mélange PAA / BL006, une seule concentration de 30 % en contenu CL fut étudiée. La préparation de ce dernier mélange s'effectue de la même manière que pour PAA / 8CB. Cependant, le solvant utilisé est constitué d'un mélange 1 : 1 de THF et d'éthanol et la concentration de la solution obtenue est ajustée à 7-8 %. Après la période d'agitation de PAA / 8CB et PAA / BL006, les solutions sont coulées sur des lamelles de verre, dans un cas, et

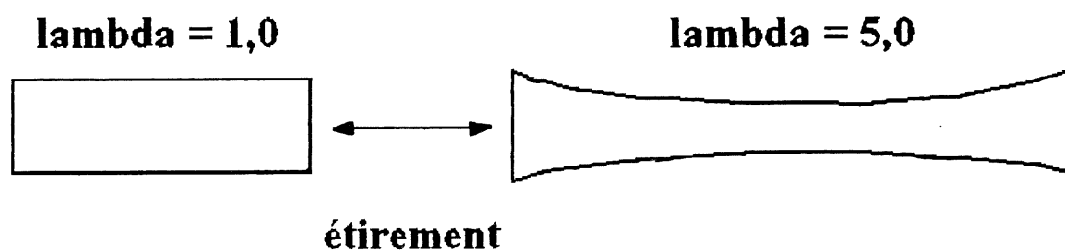
directement sur des plaques de Téflon™, dans l'autre. Les films formés sont décollés à l'aide d'une lame de rasoir et déposés sur d'autres plaques de Téflon™ pour par la suite, procéder au séchage thermique sous vide. Pour les deux mélanges, une température de 100°C est fixée et la durée du séchage s'effectue pendant deux jours. En ce qui concerne le mélange PAA / 8CB, l'éthanol est utilisé comme solvant pour la préparation des solutions. Ce mélange, composé d'une matrice de polymère amorphe de forte polarité et d'un CL peu polaire, pose une difficulté au niveau de la solubilisation des deux réactifs. Plusieurs essais de solubilité ont été réalisés avec une combinaison de 2 solvants, pouvant ainsi contourner le caractère polaire différent chez le polymère et le CL. D'abord, un mélange à différentes concentrations en THF et éthanol ont été testés. Le THF solubilise bien le CL et très peu le PAA, tandis que c'est le phénomène inverse pour l'éthanol. Finalement, nous avons testé l'éthanol comme seul solvant. Résultat : en maintenant une agitation magnétique vigoureuse pendant quelques heures, il est possible d'obtenir une solution finale transparente et homogène.

Dans le cas du mélange PAA / BL006, nous avons effectué plusieurs essais de solubilité en raison de la très faible affinité de BL006 avec l'éthanol. Nous avons donc utilisé un mélange 1 : 1 THF : éthanol pour préparer les solutions. Une difficulté technique survient lors du décollement des films formés sur les lamelles de verre. Il faut déterminer le moment propice pour effectuer le décollement des films, avant même l'évaporation complète à l'ambiante, car ceux-ci risquent de rester fermement collés à la surface de la lamelle de verre. L'utilisation d'eau distillée n'est d'aucune utilité car le PAA est soluble (en partie) dans l'eau. C'est pourquoi quelques films ont été directement coulés sur des plaques de Téflon™. Si le décollement des films est trop précipité, des imperfections de surface sont créées et le film n'est plus obtenu dans les mêmes conditions.

## 2.2.3 Étirement des films de CLDP

### 2.2.3.1 Étirement uniaxe

Avant leur étirement, les films de CDLP doivent subir un traitement de chauffage visant à rendre les molécules CL liquides dans les gouttelettes du film qui a été séché auparavant. Après le séchage, il se peut que la surface du film soit bosselée ou présente des aspérités. L'isotropisation (traitement visant à liquéfier les gouttelettes) des films avant l'étirement rétablit l'uniformité du film. Par exemple, la température de traitement du système PCL / 8CB est établie entre 50-60°C, celle du système (PCL+PCV) / 8CB à 80°C et finalement celles des systèmes PAA / 8CB et PAA / BL006 sont respectivement 130 et 140°C. La durée du traitement est de 5-10 minutes. L'utilisation de cette échelle de temps, permettant d'obtenir un bon équilibre thermique, est suffisant pour uniformiser l'échantillon, car à la  $T_{ni}$  (et au-dessus), on assiste à la fusion d'une phase ordonnée. Les étirements sont effectués à l'aide d'un montage en traction. Les deux mâchoires du montage retiennent verticalement les extrémités d'un échantillon. Celui-ci est taillé selon les dimensions suivantes, soit environ 10 mm par 30 mm et est représenté par l'esquisse à la figure 6.



**Figure 6: Changement de la forme d'un film lors de l'étirement uniaxe.**

Les étirements sont réalisés à une vitesse de 20 mm / minute à température ambiante pour tous les mélanges, et dans le cas particulier de la matrice PAA, ils sont effectués à une température de 130°C avec le CL 8CB et à 110 et 140°C pour BL006 comme CL. Il est



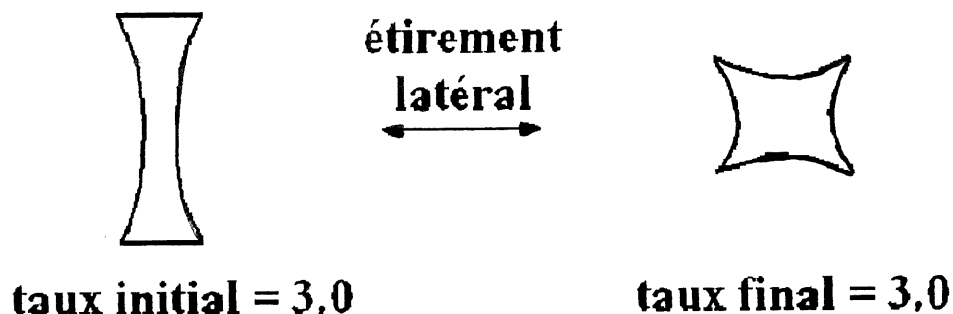
d'ailleurs connu que la vitesse utilisée lors des étirements n'a que peu d'importance sur les résultats. La température d'étirement est déterminée par la caractérisation des mélanges par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui sera abordée à la section 2.3. Sur chacun des échantillons, on applique une fine marque de repère à l'encre sur une distance connue (p. ex. : 1 mm) afin de bien suivre l'évolution d'extension du film, puis, le taux d'étirement du film est obtenu en évaluant le rapport de la longueur finale, après déformation, sur la longueur initiale. Plusieurs régions de chaque film étiré (avec différents taux d'étirement) peuvent donc être analysées pour déterminer l'orientation des molécules CL. Les taux d'étirement variant de  $\lambda = 1,0$  (films non étirés) à 6,0 ou 7,0 pour des films fortement étirés.

#### 2.2.3.2 Étirement latéral

Les étirements latéraux, effectués sur des films déjà étirés à différents taux, sont réalisés en utilisant un micro-support à étirement pouvant s'introduire dans le montage Instec® du microscope optique. Les films sont insérés sur le support à étirement de façon à ce que les films soient positionnés perpendiculairement à la direction de l'étirement latéral, ce qui veut dire que les gouttelettes déformées sont alignées à 90° par rapport à la nouvelle direction d'étirement. Le taux d'étirement est évalué en fonction du nombre de tours nécessaires lors de l'étirement latéral et comparé avec une référence. Il est possible pendant les étirements de prendre des microphotographies des gouttelettes pour suivre l'évolution de la déformation. L'esquisse présentée à la figure 7 illustre le changement de la forme du film lors de l'étirement latéral. Bien sûr, les mesures d'orientation enregistrées par dichroïsme infrarouge sont effectuées sur la zone centrale.

### 2.3 Caractérisations

Un calorimètre différentiel à balayage de type DSC-7 de la compagnie Perkin Elmer® est utilisé afin de caractériser les différents mélanges de CLDP ainsi que les CL purs. Les



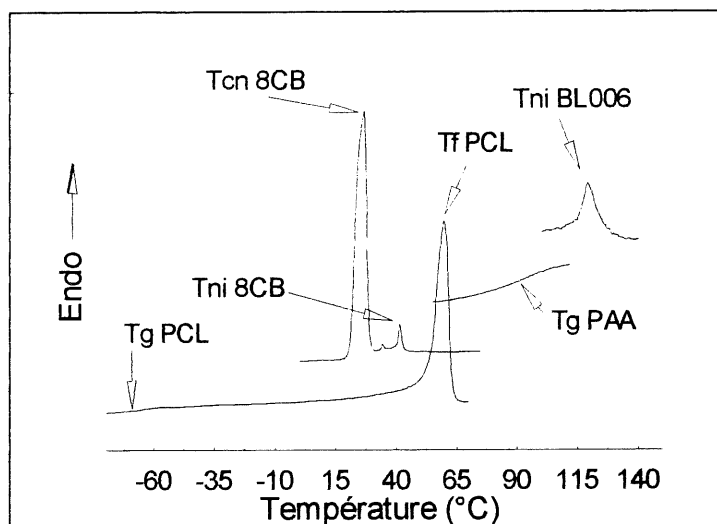
**Figure 7: Changement de la forme d'un film lors de l'étirement latéral.**

### 2.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

différentes températures de transition de chacun des composés sont analysées et celles-ci nous servent à déterminer la température idéale pour réaliser les étirements à une certaine température, pour les mélanges comprenant la matrice de PAA. Deux courbes (thermogrammes) de chauffage sont effectuées, alternées par une courbe de refroidissement entre les deux. Généralement, les pics endothermiques et ceux exothermiques correspondent respectivement à des transitions de phases qui surviennent lors d'un balayage de chauffage et d'un balayage de refroidissement. À titre d'exemple, la figure 8 présente les thermogrammes de second chauffage pour PAA, le PCL et les deux CL utilisés. On peut voir que BL006 possède une  $T_{n-i}$  autour de 125-130°C. La  $T_{c-n}$  de 8CB est située à environ 24°C tandis que sa  $T_{n-i}$  est autour de 40°C. Pour le cas des matrices, le PCL possède une  $T_g$  à environ -65°C et sa fusion ( $T_f$ ) survient vers 55°C, alors que le PAA a sa  $T_g$  vers 90°C et aucune fusion n'est présente en raison du caractère amorphe du PAA.

### 2.3.2 Microscopie optique

Les différentes caractérisations par microscope optique ont été effectuées à l'aide d'un microscope optique Leitz® DMR-P équipé d'un système à contrôle de température



**Figure 8: Courbes de DSC de 2<sup>e</sup> chauffage de PAA et des cristaux liquides utilisés.**

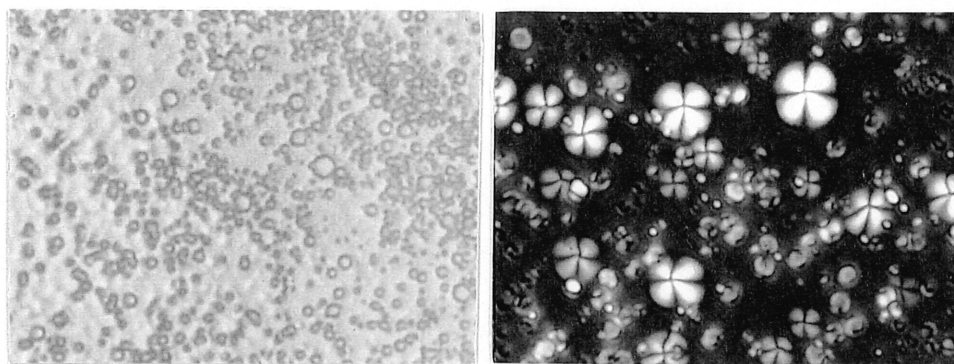
Instec®, d'un appareil photo et muni d'un polariseur et d'un analyseur. Des lamelles de microscope sont préparées en diluant les solutions des différents mélanges à une concentration d'environ 1 à 2 % et l'évaporation rapide du solvant permet d'observer les échantillons après quelques minutes. Pour ce qui est de l'observation des films étirés et non étirés, ceux-ci sont collés directement sur les lamelles. Cette technique sert principalement à la caractérisation des gouttelettes CL dans les films. L'observation des échantillons sous polariseurs croisés, montrent entre autres, la texture et la morphologie des gouttelettes biréfringentes, et la qualité de la séparation de phases. Sans polarisation de la lumière, on peut distinguer la taille, la forme et la densité des gouttelettes. De plus, les différentes transitions de phases des CL peuvent être suivies en insérant les échantillons dans le montage Instec® puis en suivant l'évolution de la biréfringence des gouttelettes CL en fonction de la température sous polariseurs croisés. Sous polariseurs croisés, il est impossible de distinguer la matrice PCL et le CL 8CB dans un mélange, car ce sont deux composés présentant une biréfringence en raison de leur anisotropie. En effet, le PCL est une matrice de polymère semi-cristalline et sa biréfringence (due à son

orientation) est superposée à celle du CL 8CB. Dans le cas du mélange (PCL+PCV) / 8CB, l'ajout de PCV ralentit la cristallisation [21] du PCL et l'observation de la biréfringence de 8CB est rendue possible. La figure 9 présente un exemple de microphotographies du mélange PAA / BL006 avec et sans polarisation de la lumière. La photo a) a été prise sans polarisation à 150°C avec un grossissement de 250X. On y voit clairement la séparation de phases et la taille et la forme des gouttelettes CL dans la matrice. La photo b), sous polariseurs croisés à 30°C, montre également la séparation de phases du système avec un grossissement de 400X. Cette microphotographie présente la forme de pétales de fleur typique du cristal liquide BL006. Les franges noires correspondent au phénomène d'extinction de lumière lorsque l'orientation des molécules CL est parallèle aux polariseurs.

### 2.3.3 Microscopie électronique à balayage

L'appareil utilisé pour cette caractérisation est un microscope électronique à balayage (M.E.B.) de marque JEOL de type JSM-A équipé d'un analyseur de rayons X et muni d'un appareil photo. La tension appliquée varie de 5 à 7 kilovolts. La préparation des échantillons pour l'observation par microscopie électronique à balayage est tout à fait différente de celle par microscopie optique. L'échantillon de film de CLDP doit d'abord être installé sur un support conducteur et être métallisé avec un mélange d'or-palladium (Au-Pd) par pulvérisation cathodique. Cette technique de caractérisation sert essentiellement à obtenir de l'information concernant la morphologie de surface des films de CLDP. Les observations des films par M.E.B. viennent confirmer les informations obtenues par microscopie optique, à savoir, la taille et la forme des gouttelettes CL dans les films étirés et non étirés. La figure 10 présente une microphotographie du système PAA / 8CB avec 30 % de contenu CL. À nouveau, à titre d'exemple, on distingue la forme et la taille des gouttelettes dispersées dans la matrice de PAA.

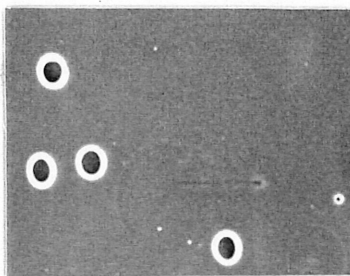
### 2.3.4 Mesure de l'orientation des films de CLDP



a)

b)

**Figure 9:** Microphotographies du système PAA / BL006 (30 % de CL). a) sans polariseurs, à 150°C (grossissement 250X), b) sous polariseurs croisés, à 30°C (grossissement 400X).



10 microns

**Figure 10:** Microphotographie du système PAA / 8CB (30 % de CL) prises par M.E.B.

#### 2.3.4.1 Dichroïsme infrarouge

Un moment de transition (vecteur  $M$ ) est associé à chaque vibration d'un groupement atomique conduisant à une absorption infrarouge. L'absorption, dépend de l'angle entre le moment de transition et le champ électrique (vecteur  $E$ ) du faisceau infrarouge incident. Le phénomène de dichroïsme infrarouge correspond à une variation de l'absorbance lorsqu'on change la direction du champ électrique par une polarisation du faisceau infrarouge incident. Concrètement, cela est représenté par une valeur d'absorbance différente à deux polarisations différentes pour un même groupement vibrationnel. Par exemple, pour un échantillon non orienté (non étiré), la distribution de tous les moments de transition est aléatoire et l'absorbance ne change pas quelle que soit la direction de polarisation du faisceau infrarouge. Par contre, si l'échantillon est orienté, tous les moments de transition sont alignés davantage vers une certaine direction et on observe un changement de l'absorbance tout en variant la direction du champ électrique. Finalement, le dichroïsme infrarouge permet de déterminer quantitativement l'orientation d'un groupement chimique précis.

#### 2.3.4.2 Paramètre d'orientation

L'orientation moléculaire moyenne sur tout l'ensemble des segments de chaînes est habituellement caractérisée par une fonction d'orientation définie comme :

$$P_2 = ( 3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1 ) / 2$$

où  $\theta$  est l'angle entre la direction d'étirement et l'axe des chaînes. La direction d'étirement représente la direction de référence. Une orientation parfaite le long de la direction d'étirement correspond à une valeur de  $P_2 = 1,0$ , tandis qu'une orientation parfaitement perpendiculaire résulte en un  $P_2 = -0,5$ . Une orientation aléatoire ou tout simplement aucune orientation donne un  $P_2 = 0$ . Il existe plusieurs techniques pouvant

caractériser l'orientation dans des échantillons et dans notre cas, la méthode utilisée est le dichroïsme infrarouge. Cette méthode permet la détermination de la fonction d'orientation en utilisant plutôt l'équation suivante :

$$P_2 = (R_0 + 2)(R - 1) / (R_0 - 1)(R + 2)$$

où R est le rapport dichroïque IR mesurable défini tel que  $R = A_{//} / A_{\perp}$ ,  $A_{//}$  et  $A_{\perp}$  étant les absorbances avec le faisceau infrarouge polarisé parallèlement et perpendiculairement, respectivement, face à la direction d'étirement, et  $R_0 = 2 \cot^2 \alpha$  avec  $\alpha$  définissant l'angle entre l'axe des chaînes et le moment de transition associé à la bande utilisée pour la mesure de l'orientation. Lorsque l'angle  $\alpha = 0^\circ$ , ce qui est le cas pour la bande CN à 2230  $\text{cm}^{-1}$  par rapport au grand axe de la molécule CL, on obtient l'équation suivante :

$$P_2 = (R - 1) / (R + 2)$$

Dans le cas des CL nématiques, un paramètre d'orientation ( $P_2$ ) entre 0,5 et 0,6 indique une orientation uniforme des molécules parallèlement à la direction d'étirement.

#### 2.3.4.3 Mesures d'orientation

L'appareil utilisé ici est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Bomem MB-102. Les échantillons (étirés et non étirés) sont superposés sur le diaphragme d'un support métallique de façon à ce que les films étirés soient alignés verticalement (direction d'étirement de haut en bas). Celui-ci est inséré sur le polariseur et monté dans le spectromètre. La région du film à analyser (p. ex. entre deux repères d'encre) doit coïncider avec l'orifice (diaphragme) du support métallique. Pour tous les films de CLDP analysés, le groupement nitrile (CN), pour les CL 8CB et BL006, constitue le groupement chimique de référence pour déterminer l'orientation des molécules CL. Ce groupement

possède une absorption caractéristique qui se situe à environ  $2230\text{ cm}^{-1}$ . Comme le moment de transition du groupement CN est parallèle au grand axe de la molécule CL, l'angle  $\alpha$  est nul.

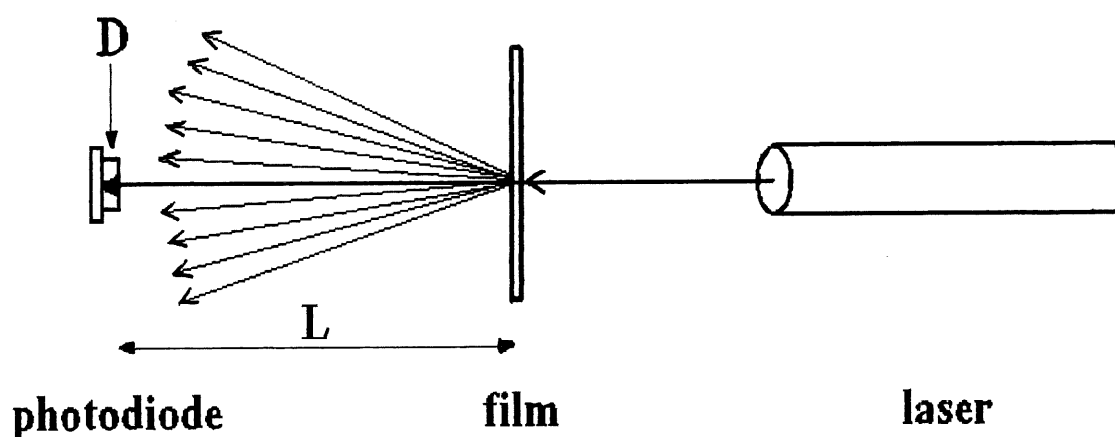
Pour chacune des zones du film se superposant sur le diaphragme, deux spectres FTIR sont enregistrés. Le premier spectre est enregistré avec une polarisation du champ électrique de  $0^\circ$ , c'est-à-dire que le champ électrique est perpendiculaire à la direction de l'étirement, et le deuxième spectre avec une polarisation de  $90^\circ$  où le champ électrique est polarisé parallèlement à la direction de l'étirement. De 50 à 100 interférogrammes sont enregistrés avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  pour chacun des spectres. Par la suite, le rapport dichroïque est calculé et le paramètre d'orientation moyen des molécules CL présentes dans le film est évalué.

## **2.4 Mesures électro-optiques**

Pour effectuer les mesures électro-optiques, nous avons besoin d'un montage incluant plusieurs appareils électroniques. Un générateur de fonctions est employé pour générer une fonction sinusoïdale à une fréquence de 1000 Hz. Un amplificateur inséré entre le générateur de fonctions et un oscilloscope est employé pour amplifier la tension produite. Celle-ci peut par la suite être contrôlée avec l'oscilloscope. Ainsi, le champ électrique qui est appliqué sur les films de CLDP peut être modulé sur une échelle de voltage variant de 0 à 150 V. Un laser He-Ne avec  $\lambda = 632,8\text{ nm}$  polarisé dans une direction est utilisé comme source de lumière pour étudier les effets de diffusion de la lumière [15,18] et une photodiode est utilisée comme détecteur. Un schéma démontrant le montage utilisé est esquissé à la figure 11. La photodiode est placée à une distance de 10 cm du film, et comme celle-ci a un diamètre de 3 mm, l'angle de collection, défini comme le rapport du diamètre (D) de l'ouverture du détecteur sur la distance (L) entre l'échantillon et l'ouverture de la photodiode, est de 0,03. Le film de CLDP est inséré entre les deux lamelles de verre d'ITO conductrices et transparentes. La direction de référence est la



direction d'étirement et le montage est placé de façon à ce que la direction d'étirement du film soit parallèle à l'horizontal.



**Figure 11: Représentation schématique du montage utilisé pour effectuer les mesures électro-optiques.**

Une mince couche de solvant est appliquée entre le film et les électrodes pour améliorer le contact et éliminer les problèmes liés à la présence d'irrégularités et de trous dans le film. Le seul mélange étudié est PAA / BL006 et le solvant utilisé pour favoriser un bon contact est un des deux solvants employés pour la préparation des solutions, c'est-à-dire l'éthanol. Les valeurs de transmission de la lumière sont détectées à l'aide d'une photodiode et sont affichées sur un multimètre. Différentes valeurs sont enregistrées en fonction de la tension appliquée et celle-ci varie par incrément de 5 V. Deux séries de films (à trois taux d'étirement différents) sont analysées, une avec et l'autre sans l'utilisation de polariseurs croisés.

## CHAPITRE 3

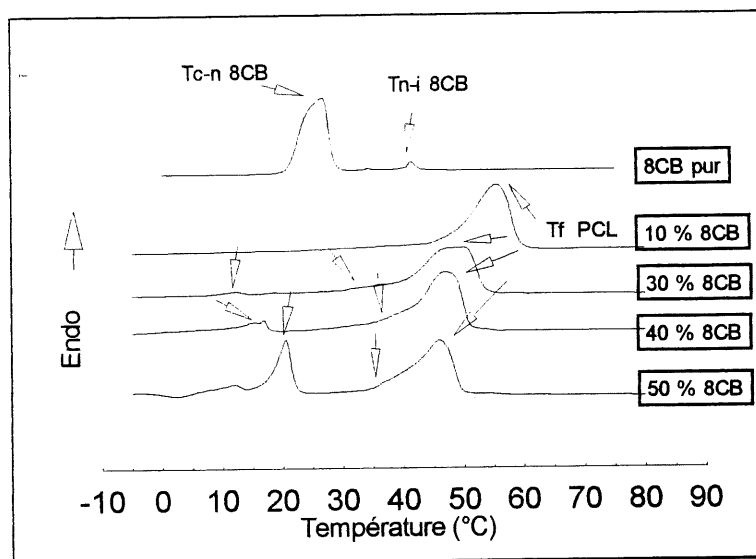
### INDUCTION DE L'ORIENTATION DES CRISTAUX LIQUIDES

#### 3.1 Étude du système PCL / 8CB

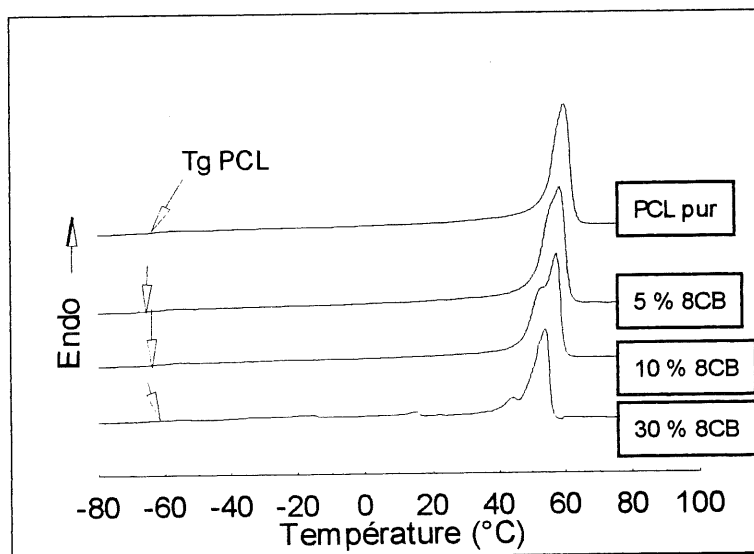
##### 3.1.1 Séparation de phases

La figure 12 présente les résultats de DSC obtenus pour le système PCL / 8CB à différentes concentrations en CL. La courbe de 8CB pur est incluse comme référence. On remarque d'abord qu'avec peu de 8CB ( $< 30\%$ ), les pics de transition cristal  $\rightarrow$  nématique et nématique  $\rightarrow$  liquide sont difficiles à détecter en raison de la faible concentration de CL dans les mélanges et des interactions moyennes de 8CB avec la matrice de PCL qui sont plus fortes. D'ailleurs la courbe avec  $10\%$  de CL est sensiblement la même que celle obtenue avec le PCL pur. Deuxièmement, avec plus de  $30\%$  de CL dans les mélanges, on commence à percevoir les deux pics de transition (marqués par des flèches dans la figure 12). Les pics de transition  $T_{ni}$  sont toutefois difficiles à détecter pour les mélanges avec  $30$  et  $40\%$  de CL en raison d'une certaine miscibilité du CL dans la matrice. Une plus faible concentration de molécules forment un plus petit nombre de gouttelettes, créant ainsi une plus grande surface de contact avec la matrice. De plus, la températures des différentes transitions ainsi que les enthalpies correspondantes sont réduites en raison des interactions interfaciales accrues (avec une concentration de CL plus faible) avec le polymère PCL.

La limite de solubilité du CL 8CB est mesurée à partir de la  $T_g$  du PCL pur. Différentes courbes DSC à basse température sont enregistrées pour plusieurs concentrations de CL. Lorsque la  $T_g$  du polymère est abaissée, c'est signe que le CL est solubilisé dans la matrice. La figure 13 présente les courbes DSC à basses températures pour le PCL pur ainsi que pour trois concentrations de 8CB dans le système. On voit clairement que la  $T_g$  du PCL dans chaque mélange correspond à la  $T_g$  du PCL pur. Même avec  $5\%$  de 8CB



**Figure 12:** Courbes de DSC de 2<sup>e</sup> chauffage pour 8CB pur et pour différentes concentrations de CL pour le système PCL / 8CB.

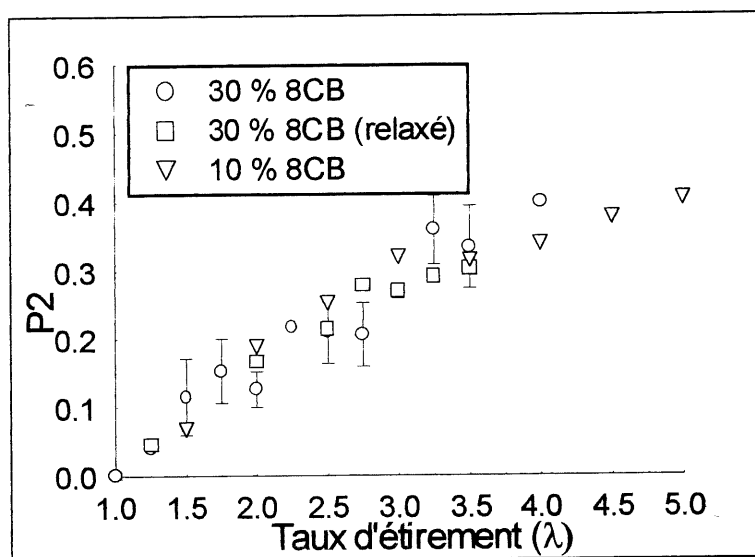


**Figure 13:** Courbes DSC de 2<sup>e</sup> chauffage du PCL pur et du mélange PCL / 8CB à différentes concentrations de CL.

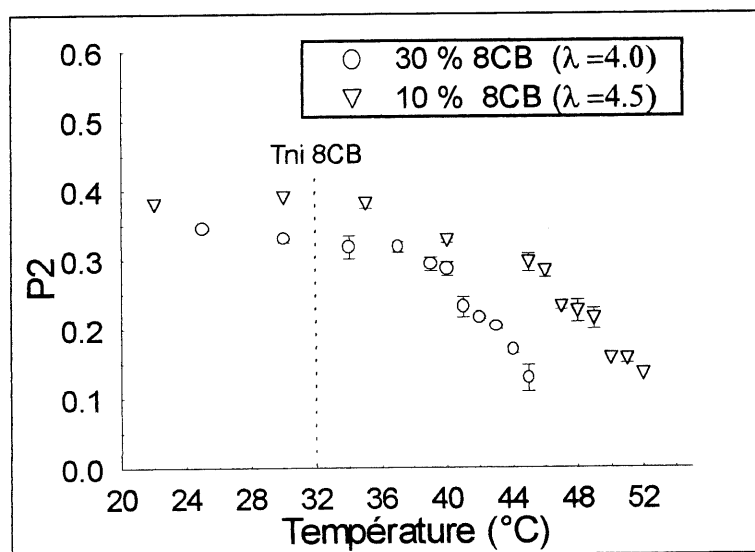
dans le mélange, la température de transition vitreuse est similaire, ce qui indique une limite de solubilité de 8CB inférieure à 5 % de CL dans la matrice de PCL. De plus, la séparation de phases peut être confirmée par une observation au microscope optique. En utilisant le microscope sans polariseurs croisés, on distingue clairement la séparation de phases sous forme de gouttelettes CL sphériques distinctes de la matrice. Cependant avec l'utilisation de polariseurs croisés, il nous est impossible de déterminer la séparation de phases en raison de la superposition des domaines biréfringents des gouttelettes CL de 8CB et de la matrice de PCL semi-cristalline qui cristallise rapidement. Lorsqu'on chauffe le CL 8CB à des températures élevées (au-dessus de 60°C), celui-ci devient liquide et miscible avec la matrice de PCL fondu. Toutefois, la séparation de phases est initiée au cours du refroidissement du mélange en même temps que la cristallisation du PCL débute. Cela constitue un exemple de séparation de phases en mode « TIPS ».

### 3.1.2 Orientation de 8CB dans les films étirés

L'idée initiale concernant les étirements des films de CLDP était de les effectuer avec 8CB dans sa phase nématique. Donc, on doit trouver un polymère qui peut s'étirer à des températures plus basses que 40°C (en-dessous de  $T_{ni}$  de 8CB) [22], et la matrice de PCL constitue un bon choix. Effectivement, il est possible d'effectuer les étirements à température ambiante pour le système PCL / 8CB avec le CL dans sa phase nématique. De plus, l'étirement à froid pour la matrice semi-cristalline de PCL entraîne une déformation plastique du polymère, c'est-à-dire sans rétraction des chaînes de polymères après l'étirement et l'enlèvement de la force d'extension. Les étirements des films du système PCL / 8CB sont effectués à différents taux d'étirement. La figure 14 présente les résultats d'orientation des films de CLDP portés en fonction des différents taux d'étirement. On remarque clairement le développement d'une orientation macroscopique de 8CB, de façon parallèle à la direction d'étirement, dans les films étirés. Le niveau d'orientation augmente continuellement à mesure que l'extension des films croît jusqu'à des taux d'étirement de 4-5. Ces résultats sont quelque peu différents de ceux observés



**Figure 14:** Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB du système PCL / 8CB à 10 et 30 % de concentrations de CL en fonction du taux d'étirement.



**Figure 15:** Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB en fonction de la température d'étirement pour des films à deux concentrations en CL étirés à des taux similaires.

pour les mélanges qui contiennent un polymère cristal liquide [22], où l'orientation atteint généralement un plateau vers  $\lambda = 2-3$ . D'un autre côté, le niveau d'orientation de 8CB est similaire pour les deux mélanges, et cela constitue une bonne indication de la faible limite de solubilité de 8CB dans PCL. Comme mentionné plus tôt, les molécules de CL qui se retrouvent solubilisées dans la matrice agissent comme des diluants (plastifiants) et ne s'orientent pas lors d'un étirement. Les différentes courbes DSC de la figure 13 confirment la limite de solubilité de 8CB inférieure à 5 % dans PCL.

Les données d'orientation des films relaxés du mélange PCL / 8CB avec 30 % de 8CB, 12 jours après l'étirement, sont aussi présentées à la figure 14. Durant cette période de temps, les films ont été laissés à température de la pièce sans contrainte. On ne remarque pas de rétraction significative des films, et comme on peut le voir, l'orientation de 8CB demeure inchangée. Les résultats indiquent que, sous déformation plastique du PCL, l'orientation du CL dans les films étirés peut être conservée à la suite de l'enlèvement de la force mécanique. Cette observation est importante dans la mesure où une orientation CL permanente à température de la pièce est la base de l'approche proposée pour les applications électro-optiques. À ce point-ci, nous pouvons seulement suggérer qu'une gouttelette CL étirée, ou bien qu'une cavité de polymère allongée, est responsable de la conservation de l'orientation des molécules CL.

L'effet de la température d'étirement sur l'orientation CL a été étudié sur le système PCL / 8CB. La figure 15 présente le paramètre d'orientation de 8CB porté selon la température d'étirement. Les films contenant 10 % de 8CB ont été étirés à  $\lambda = 4,5$  et ceux contenant 30 % de 8CB, ont été étirés à  $\lambda = 4,0$ . Dans les deux situations, jusqu'à une température d'étirement d'environ 40°C, celle-ci ne produit qu'un faible effet sur l'orientation de 8CB. Par contre, lorsque la température est élevée au-dessus de 40°C, le niveau d'orientation décroît plus rapidement en raison de l'existence d'une certaine miscibilité des molécules CL qui résulte en un nombre réduit de molécules participant à l'orientation. En considérant le fait que la  $T_{n-i}$  de 8CB dans les mélanges est d'environ

32°C (Figure 12), les résultats semblent indiquer que, même si 8CB est dans l'état liquide, l'étirement de films de CLDP peut résulter en une orientation uniforme des molécules CL. Encore une fois, cette particularité est différente de ce qui est connu sur les mélanges contenant des polymères cristaux liquides [22], où l'orientation des groupements mésogéniques chute généralement à zéro lorsque l'étirement est réalisé avec le polymère cristal liquide dans son état liquide. Ces résultats sont par ailleurs consistants avec l'observation d'une orientation de 8CB stable dans les films relaxés, suggérant que la cavité de polymère allongée dans les films étirés soit le facteur déterminant pour l'imposition du champ de directeurs des CL à l'intérieur des gouttelettes. Par ailleurs, la chute importante de l'orientation de 8CB aux températures d'étirement supérieures à 40°C est probablement due à la miscibilité accrue entre 8CB et PCL à mesure que la température est près du point de fusion du PCL. Finalement, la différence du niveau d'orientation pour les deux mélanges est attribuée aux différents taux d'étirement.

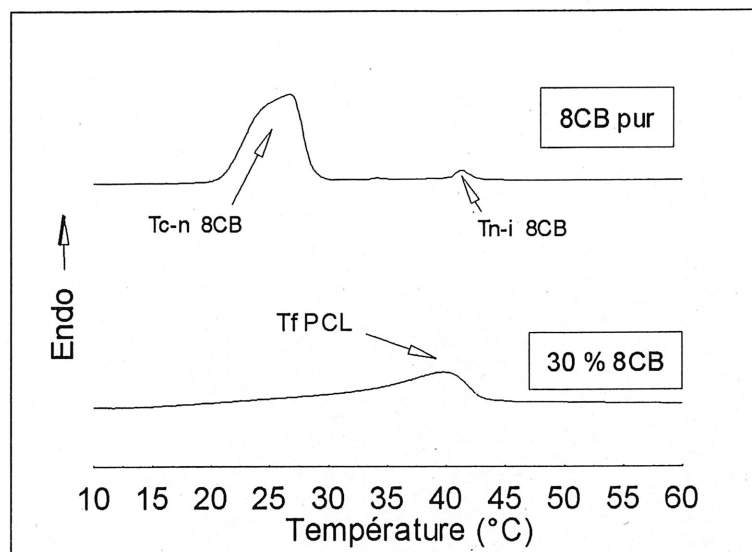
Le mécanisme suivant est plausible : au-dessus de sa  $T_{n-i}$ , 8CB est dans l'état liquide à l'intérieur des gouttelettes, avant et pendant l'étirement. Par contre, l'étirement transforme les gouttelettes sphériques en gouttelettes de forme ellipsoïdale. Lors du refroidissement du film jusqu'à la température ambiante, la transition de phase liquide → nématique s'effectue et la forme allongée des gouttelettes impose le champ de directeurs à se développer (autour de l'axe de symétrie) le long du grand axe des gouttelettes. En raison de l'ancrage parallèle des molécules CL à l'interface de polymère, les axes de symétrie des gouttelettes allongées doivent s'aligner le long de la direction d'étirement afin de minimiser la courbure du champ de directeurs et l'énergie libre élastique associée. D'un autre côté, s'il n'y a pas de phénomène de coalescence des gouttelettes CL après l'étirement, le passage d'une forme sphérique à une forme ellipsoïdale signifie un rapport surface / volume plus élevé et ainsi, un plus important effet d'ancrage à l'interface sur le champ de directeurs des CL.

### 3.2 Étude du système (PCL+PCV) / 8CB

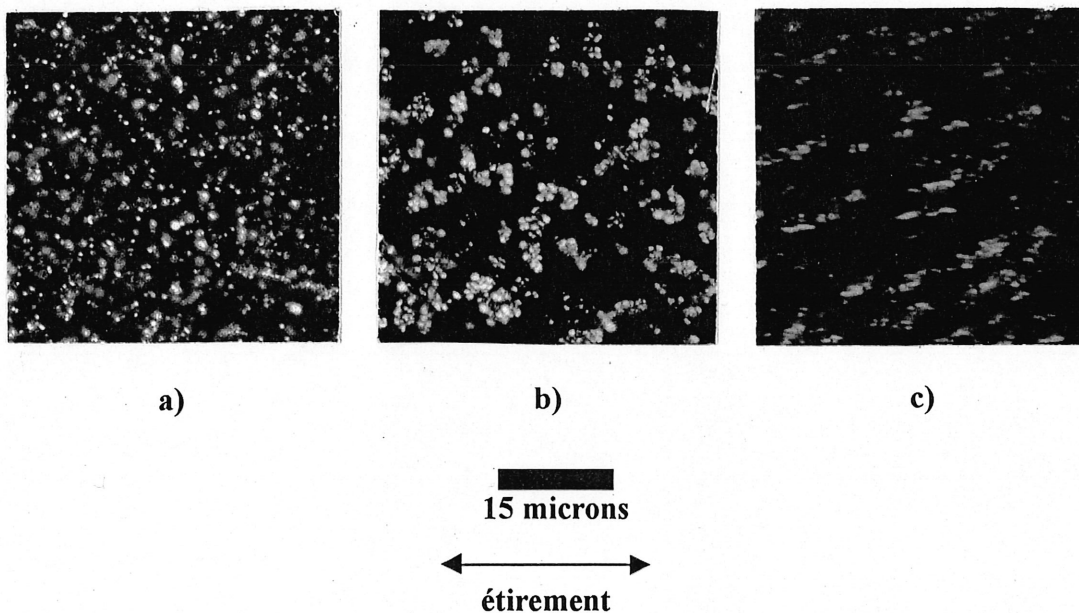
### 3.2.1 Séparation de phases

Deux raisons principales sont à la base de l'étude du système (PCL+PCV) / 8CB. Premièrement, la nouvelle matrice amorphe formée de PCL et de PCV (45 %) offre l'avantage de pouvoir utiliser la microscopie polarisante dans le but d'observer les gouttelettes CL dans les films de CLDP et, en plus, de pouvoir comparer le comportement d'orientation à celui obtenu avec la matrice semi-cristalline de PCL (Fig. 14). Les mélanges de PCL avec le PCV sont connus pour être miscibles [22]. La présence du PCV dans le mélange ralentit la cristallisation du PCL en raison de leur miscibilité; avec 45 % de PCV, la cristallisation ne débute que 3 heures après le refroidissement de l'état liquide à l'état nématique. Une seule concentration de 8CB, 30 %, a été utilisée pour la préparation de ce système. La figure 16 présente les résultats de DSC pour la seule concentration du mélange (PCL+PCV) / 8CB étudiée ainsi que pour le CL 8CB pur. On constate que la séparation de phases n'est pas apparente dans ce mélange. La  $T_f$  du PCL (semi-cristallin) pur (55°C) est diminuée à environ 40°C en raison de l'effet de plastification de 8CB dans le mélange. Cela peut s'expliquer par le fait que la courbe de DSC a été enregistrée immédiatement après la solidification, et que la séparation de phases pour ce mélange a besoin de temps pour se développer. C'est effectivement ce que l'on a pu confirmer avec l'observation au microscope optique des trois microphotographies polarisées qui sont présentées à la figure 17. Deux des trois photos (17a et 17b) ont été prises 30 et 45 minutes à la suite du refroidissement du film de 70°C à l'ambiante (il faut plusieurs minutes pour revenir à l'ambiante), et la troisième photo (17c) a été prise sur un film étiré à  $\lambda = 3,0$ , 45 minutes après le refroidissement. Il est possible de distinguer que la taille des gouttelettes sphériques biréfringentes, dans les films non étirés, augmente avec le temps. De plus, les microphotographies confirment que l'étirement réalisé sur les films transforme la forme des gouttelettes CL, et ainsi la cavité de polymère, d'une forme sphérique à une forme allongée [23]. Les grands axes des gouttelettes étirées sont maintenant alignés dans la direction de l'étirement. Ces changements de morphologies dans les films étirés de CLDP étaient prévus, mais n'ont





**Figure 16:** Courbes de DSC de 2<sup>e</sup> chauffage pour le mélange (PCL+PCV) / 8CB avec 30 % de CL et pour 8CB pur.



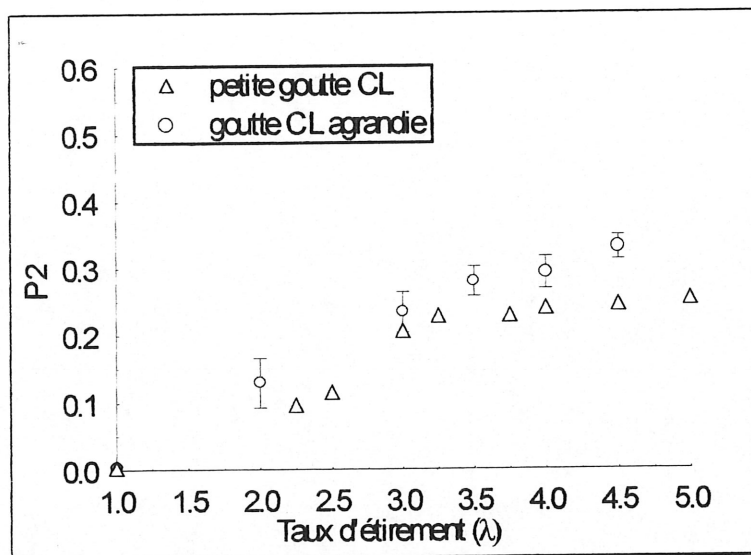
**Figure 17:** Microphotographies du mélange (PCL+PCV) / 8CB avec 30 % de CL. a) et b) 30 et 45 minutes après refroidissement et c) 45 minutes après refroidissement pour  $\lambda = 3,0$ .

pu être observés dans le système PCL / 8CB en raison des explications mentionnées auparavant.

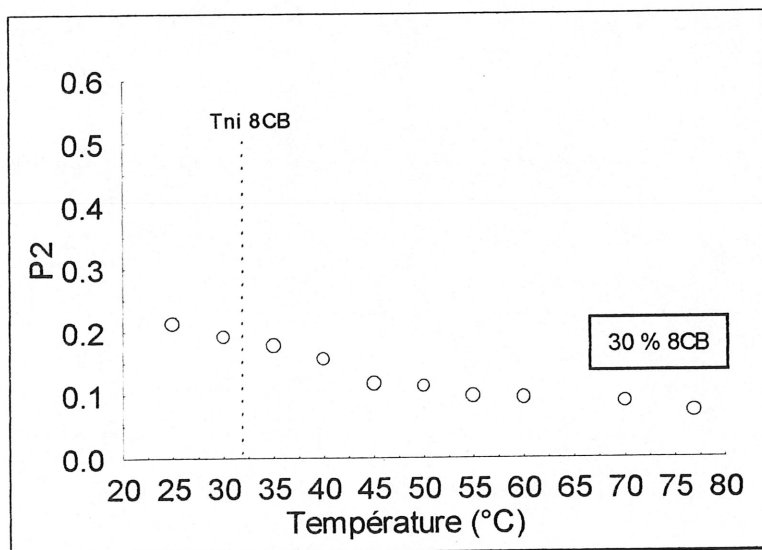
### 3.2.2 Orientation de 8CB dans les films étirés

L'orientation de 8CB dans le mélange amorphe de la matrice (PCL+PCV) est déterminée pour des échantillons étirés sous différentes conditions. Une série de films ont été étirés immédiatement après le refroidissement de l'état liquide et l'autre série correspond à des films étirés une heure après le refroidissement. Les résultats d'orientation sont présentés à la figure 18. Plusieurs observations importantes peuvent être faites. D'abord, en comparant l'orientation de 8CB avec celle obtenue dans la matrice semi-cristalline (Figure 14), on constate que l'orientation est plus faible dans la matrice amorphe. Cela suggère certains effets de la matrice sur l'orientation CL. Deuxièmement, on remarque que l'orientation des films étirés immédiatement après le refroidissement est également plus faible que celle des films étirés une heure après. Ce résultat indique un effet de la taille des gouttelettes CL sur l'orientation induite par l'étirement; de plus grosses gouttelettes formées avec des temps plus long à température ambiante (Figure 17) favorisent l'induction d'une orientation macroscopique. En fait, dans les films étirés immédiatement après le refroidissement, les gouttelettes de 8CB sont si petites qu'elles ne sont pas détectées par microscopie optique (les points biréfringents sont détectables 20-25 minutes après le refroidissement). Toutefois, pour les raisons concernant la solubilité des CL, les résultats de la figure 18 peuvent aussi être expliqués par une augmentation de la séparation de phases avec le temps entre 8CB et la matrice. À mesure que la séparation de phases se développe, de plus en plus de molécules de 8CB sont à l'intérieur des gouttelettes et contribuent, par conséquent, à l'orientation moyenne induite par l'étirement, qui est elle aussi accompagnée par une croissance de la taille des gouttelettes CL.

L'effet de la température d'étirement sur l'orientation a été étudiée comme dans le cas du



**Figure 18:** Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB pour les films du mélange (PCL+PCV) / 8CB étirés à différents taux, immédiatement ( $\Delta$ ) et une heure après le refroidissement (O).



**Figure 19:** Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB avec 30 % de CL dans le mélange (PCL+PCV) en fonction de la température d'étirement pour un seul  $\lambda$  de 4,5.

système PCL / 8CB à la figure 15. Les résultats du paramètre d'orientation avec 30 % de 8CB porté en fonction de la température d'étirement sont portés en graphique à la figure 19. Les mesures de l'orientation de 8CB ont été effectuées après la cristallisation totale du PCL dans le mélange. Encore ici, on remarque que le niveau d'orientation moyenne est plus faible que le niveau d'orientation atteint avec la matrice PCL (Figure 15). On remarque, comme dans le cas de l'orientation de 8CB à la figure 15, que les étirements réalisés au-dessus de la  $T_{n-i}$  de 8CB dans le mélange (environ 32°C) induisent quand même une orientation du CL, même si celui-ci est dans l'état liquide lors de l'étirement. De plus, même aux températures près de la fusion du PCL dans le mélange (Fig. 16), on observe une orientation faible des molécules CL. Le faible niveau d'orientation au-dessus de ces températures est probablement dû aux interactions entre 8CB et les polymères, et à la miscibilité partielle de 8CB avec le PCL dans la matrice.

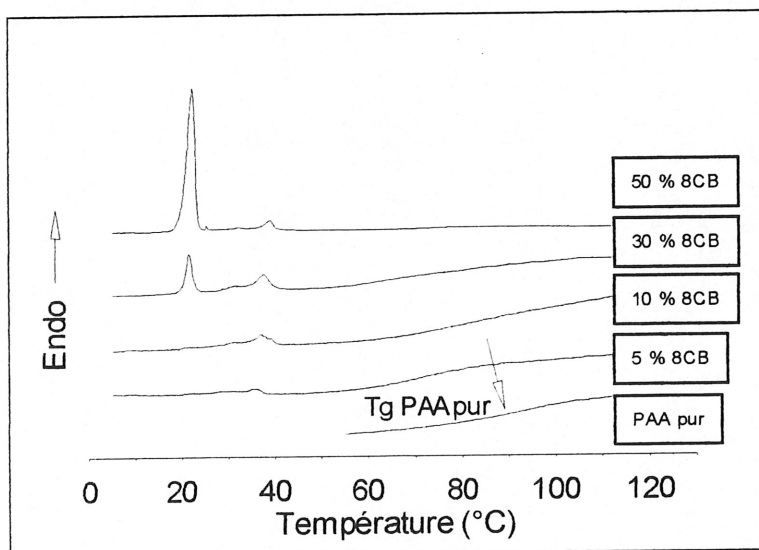
### 3.3 Étude du système PAA / 8CB

Les résultats d'orientation obtenus pour les films étirés des deux systèmes précédents [PCL / 8CB et (PCL+PVC) / 8CB] démontrent qu'il est possible d'induire une certaine orientation macroscopique des molécules CL de 8CB par un étirement. Cependant, l'observation la plus surprenante des résultats concerne l'influence de la température d'étirement (Figures 15 et 19) sur l'orientation. Les résultats semblent indiquer qu'une orientation du CL est obtenue même si le film est étiré à une température au-dessus de la  $T_{n-i}$  de 8CB, c'est-à-dire avec les molécules de 8CB dans l'état liquide. Maintenant, si cette affirmation est vraie, nous pouvons dire que le choix des différentes matrices de polymère n'est plus limité au choix de polymères dont la  $T_g$  est inférieure à la  $T_{n-i}$  du CL. Compte tenu de l'importance du choix de la matrice, comme discuté au chapitre 2, cette possibilité s'avère extrêmement importante dans nos études de films de CLDP orientés dans le but de fabriquer des matériaux électro-optiques. Nous avons donc mené une étude sur un système différent afin de vérifier cette possibilité. Le système est composé du CL 8CB et de la matrice amorphe de PAA, qui possède une  $T_g$  autour de 90°C. Les films du

mélange PAA / 8CB ne peuvent être étirés qu'au-dessus de la  $T_g$  du PAA et donc, avec les molécules 8CB dans l'état liquide ( $T > T_{n-i}$  de 8CB).

### 3.3.1 Séparation de phases

La figure 20 présente les courbes de DSC (de 2<sup>e</sup> chauffage) pour le système PAA / 8CB à différentes concentrations en 8CB. On voit clairement la séparation de phases entre 8CB et la matrice de PAA. Même avec aussi peu que 5 % de 8CB, on observe un endotherme de transition aux environs de 36°C, ce qui démontre que 8CB possède une limite de solubilité inférieure à 5 % dans PAA. En plus de constater une légère diminution de la  $T_{n-i}$  de 8CB dans les mélanges, on remarque seulement le pic de transition cristal → nématique dans les mélanges qui contiennent 30 % et plus de 8CB, accompagné d'une baisse d'enthalpie de transition par rapport au CL pur. Il est normal d'observer ces résultats car plus la concentration du CL est faible, plus il y a d'interactions entre le CL et la matrice de polymère et plus le pic de la transition sera faible.



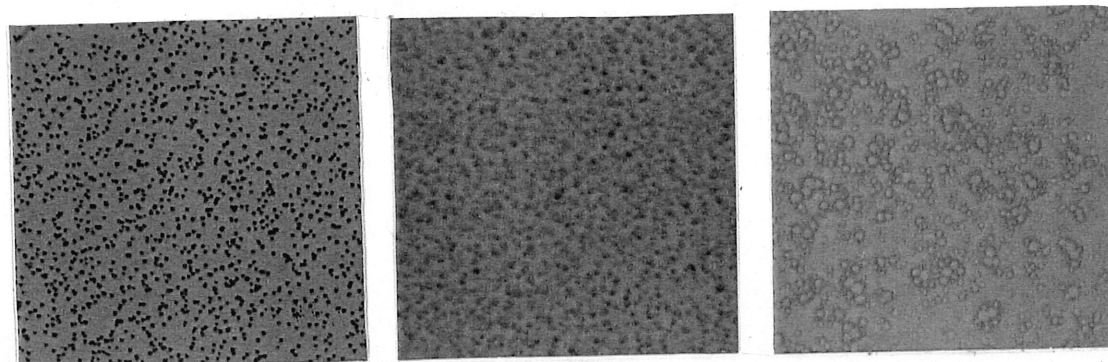
**Figure 20:** Courbes de DSC (2<sup>e</sup> chauffage) du système PAA / 8CB à 4 différentes concentrations en CL. La courbe du PAA pur est aussi présentée.

De plus, avec une limite de solubilité du CL autour de 5 % dans la matrice, il faut une certaine concentration du CL dans le mélange pour que l'on puisse commencer à distinguer le pic la transition. Ces résultats sont aussi attribuables aux interactions interfaciales entre le CL et la matrice de polymère, tout comme dans le cas des résultats des pics de transition cristal-nématique obtenus pour le système PCL / 8CB (Figure 12). On note aussi que les différentes  $T_g$  du PAA dans les mélanges apparaissent autour de 75-85°C. Cette faible diminution de la température de transition vitreuse nous indique que des molécules de 8CB, en très faible proportion, sont solubilisées dans la matrice, agissant comme des plastifiants. Tous les films de ce système sont étirés à  $T > T_g$  PAA, c'est-à-dire, au-dessus de 85°C. Les différentes microphotographies des figures 21 et 22 permettent de confirmer la séparation de phases du mélange PAA / 8CB. La figure 21 montre trois microphotographies non polarisées prises à 130°C, pour des concentrations de 8CB de 5, 10 et 50 %. La figure 22 montre les photos polarisées des mélanges avec 30 et 50 % de 8CB à 30°C. Toutes les photos non polarisées ont été prises à 130°C, ce qui correspond à une température 40°C plus élevée que la  $T_g$  du PAA et près de 90°C plus élevé que la  $T_{n-i}$  de 8CB. Sur la figure 21, on voit les gouttelettes liquides sphériques pour les différentes concentrations. Pour 5 et 10 % de 8CB (au même grossissement), les gouttelettes sont de petites tailles tandis que pour le mélange avec 50 % de CL, on distingue encore la forme sphérique des gouttelettes mais, on observe aussi une coalescence des gouttelettes. La figure 22 montre deux exemples de séparation de phases par observation sous polariseurs croisés pour 30 et 50 % de 8CB dans le système PAA / 8CB, au même grossissement. Par ailleurs, la séparation de phases est présente jusqu'à des températures assez élevées. Par exemple, les différents films ont été chauffés jusqu'à 180°C (limite d'utilisation du montage Instec® du microscope optique) et les gouttelettes sphériques sont encore distinctes de la matrice de PAA.

### 3.3.2 Orientation de 8CB dans les films étirés

L'étirement des films de CLDP transforme les gouttelettes CL sphériques en gouttelettes





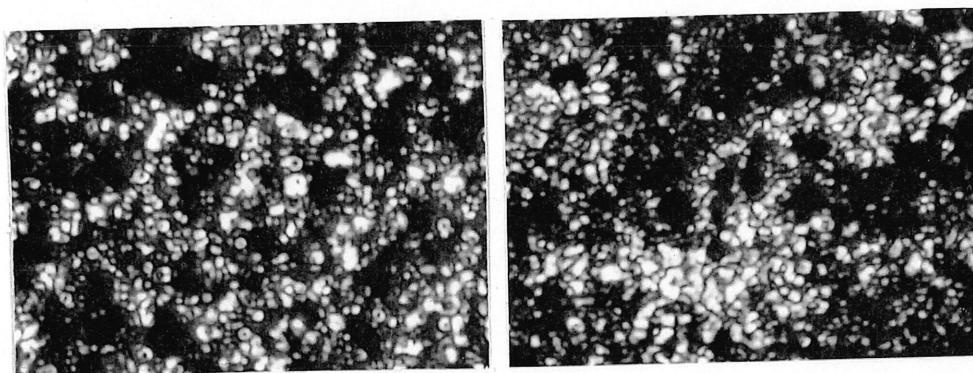
a)

b)

c)

15 microns

**Figure 21:** Microphotographies non polarisées à 130°C du système PAA / 8CB, photo a) 5 % de 8CB, b) 10 % de 8CB, c) 50 % de 8CB.



a)

b)

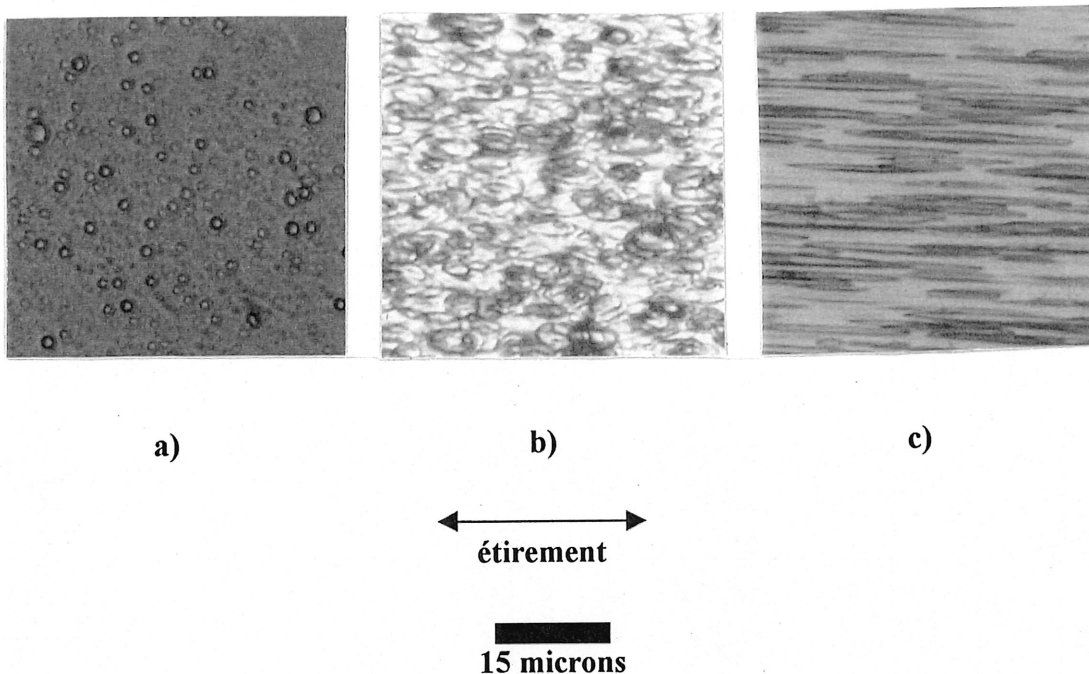
10 microns

**Figure 22:** Microphotographies polarisées du système PAA / 8CB prises à 30°C, photo a) avec 30% de 8CB, b) avec 50 % de 8CB.

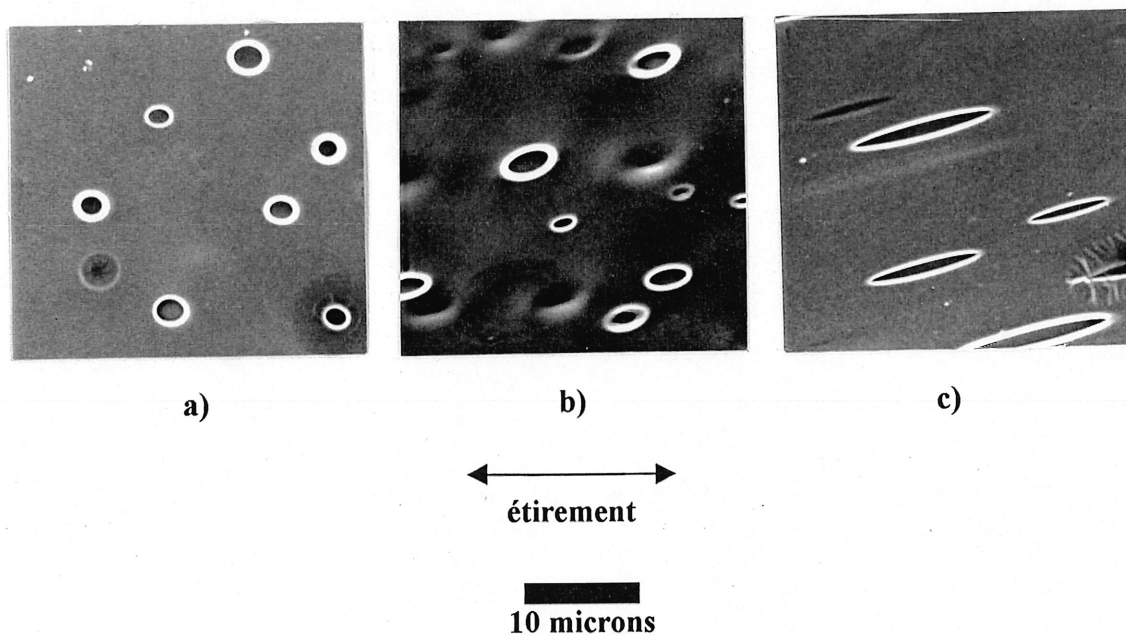
allongées de forme ellipsoïdale. Les microphotographies optiques et électroniques présentées aux figures 23 et 24 confirment cette affirmation. La figure 23 présente un exemple de microphotographies de films non étirés et étirés à différents taux d'étirement à 130°C. Des gouttelettes sphériques de 8CB apparaissent dans le film non étiré ( $\lambda = 1,0$ ); leur forme et leur taille sont assez uniformes (2-3  $\mu\text{m}$  de diamètre). Lorsque le film est étiré à un  $\lambda = 1,5$ , une déformation de la gouttelette dans la direction de l'étirement est évidente. L'étirement de la gouttelette augmente avec l'extension du film, comme on observe pour le film fortement étiré à un  $\lambda = 6,0$  (500 % de déformation). À ce taux d'étirement, les gouttelettes sont transformées en cylindres, qui peuvent atteindre 50-60  $\mu\text{m}$  de longueur et on assiste à la coalescence des gouttelettes dans les films fortement étirés. En fait, pour quelques longs cylindres, on peut observer une jonction entre les différentes gouttelettes. Des résultats similaires ont été obtenus pour tous les mélanges, incluant 5 % de CL. De même, à la figure 24, la forme et la taille des gouttelettes sont confirmées par microscopie électronique à balayage.

Les résultats des mesures d'orientation à la température de la pièce sur les films étirés du système PAA / 8CB montrent une orientation de 8CB dans la direction de l'étirement. Les résultats obtenus pour les films de trois mélanges étirés à 130°C, avec 10, 30 et 50 % de CL, sont présentés à la figure 25, où le paramètre d'orientation est porté en fonction du taux d'étirement. On remarque que l'orientation se développe rapidement à mesure que l'extension du film est plus importante, atteignant une valeur de plateau autour de  $P_2 = 0,55$  pour 30 % de 8CB,  $P_2 = 0,50$  pour 10 % de 8CB et,  $P_2 = 0,45$  pour 50 % de 8CB. Ces valeurs d'orientation sont représentatives des monodomains formés par des CL nématiques; en d'autres mots, une orientation macroscopique et uniforme de 8CB est obtenue dans les films étirés. Dans le mélange avec 30 % de CL, l'orientation induite est si rapide que même à de faibles déformations, c'est-à-dire,  $\lambda = 1,2$ , qui peut être mesuré avec une précision raisonnable, la valeur de  $P_2$  est déjà près de la valeur du plateau. Il est intéressant de noter que les gouttelettes de forme ellipsoïdale à  $\lambda = 1,5$  et les longs cylindres à  $\lambda = 6,0$  (Figure 23) possèdent une orientation moléculaire moyenne de 8CB



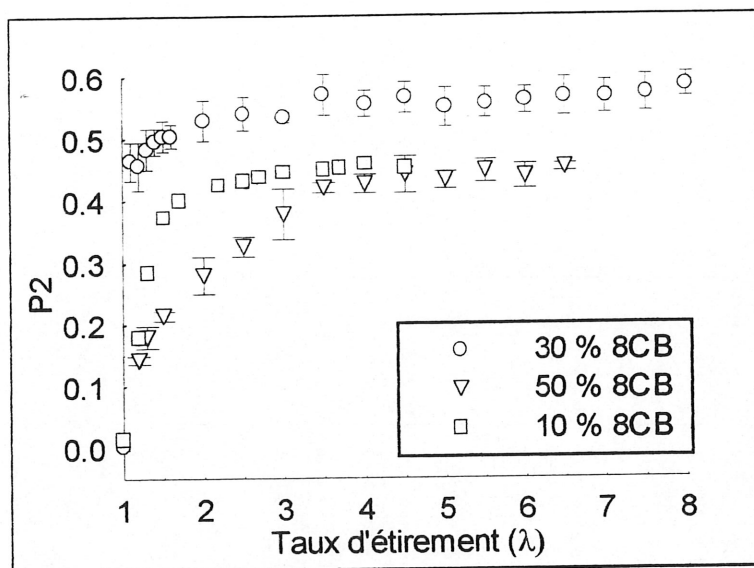


**Fig. 23:** Microphotographies optiques du système PAA / 8CB avec 30 % de CL. Photos a, b et c : microscopie optique à  $\lambda = 1,0, 1,5$  et  $6,0$  à  $130^{\circ}\text{C}$ .

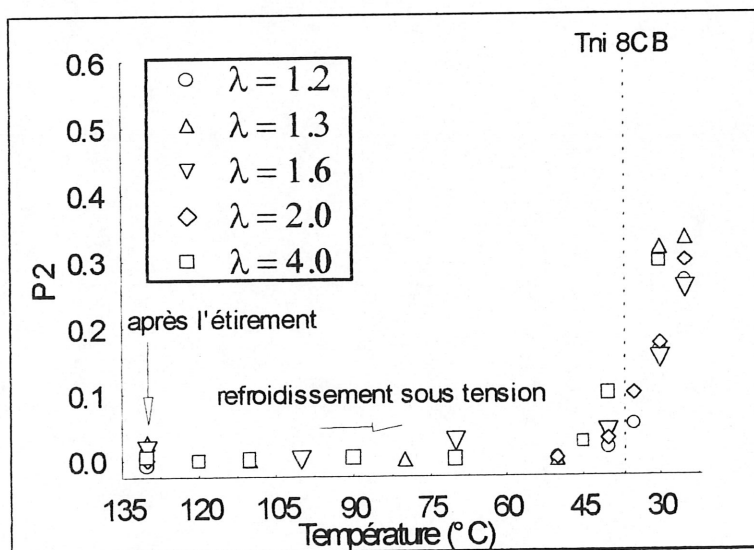


**Fig. 24:** Microphotographies électroniques du système PAA / 8CB avec 30 % de CL. Photos a), b) et c) :  $\lambda = 1,0, 1,5$  et  $5,5$ .

similaire. Dans le cas du mélange avec 50 % de 8CB, le développement de l'orientation est relativement lent :  $P_2$  atteint son plateau autour de  $\lambda \approx 3,0$ . Ce comportement est relié à la morphologie du mélange. À cette concentration élevée de 8CB, il y a une coalescence des gouttelettes du CL avant l'étirement (Figure 21c) et, en comparaison avec le mélange avec 30 % de 8CB, l'étirement effectué dans le but d'allonger toutes les gouttelettes avec leurs axes longs bien définis dans une direction précise (et non un peu aléatoirement comme dans le cas des gouttelettes CL allongées formant une sorte de polydomaine d'orientation) est moins efficace. De plus, les différentes températures d'étirement, variant de 90 à 140°C, n'ont produit aucun effet sur l'orientation de 8CB. Les résultats d'orientation de la figure 25 confirment que l'étirement réalisé lorsque 8CB est dans l'état liquide donne lieu au développement d'une orientation uniforme des molécules CL, à l'ambiante, dans les films étirés. Si les gouttelettes de 8CB sont liquides lors de l'étirement, il n'y a donc pas de possibilité d'obtenir une orientation des molécules dans les gouttelettes après l'étirement à 130°C. L'orientation doit nécessairement être induite lors du processus de refroidissement. Cette affirmation est facilement confirmée par l'expérience représentée à la figure 26. En utilisant un montage d'étirement en traction à programmation de température, les films du mélange avec 30 % de 8CB sont étirés à différents taux à 130°C, et par la suite, le film refroidit lentement, sous contrainte, pendant que l'orientation est enregistrée à différentes températures. On voit nettement qu'aucune orientation de 8CB n'est induite par l'étirement et qu'aucune orientation n'apparaît pendant le refroidissement et ce, jusqu'à la température de la transition de phases liquide → nématique de 8CB, autour de 32°C. Effectivement, c'est lors de la transition de phases que les molécules de 8CB, à l'intérieur des gouttelettes allongées, alignent spontanément leur grand axe de gouttelette dans la direction de l'étirement. Les résultats décrits plus haut démontrent que pour l'induction de l'orientation, il n'est pas nécessaire d'étirer les films avec 8CB dans sa phase nématique, mais qu'une déformation des gouttelettes liquides, suivi d'un refroidissement à  $T < T_{n-i}$  du CL, est plutôt ce qui est requis. Une expérience sur le comportement d'orientation des films étirés du mélange PAA / 8CB a été menée en fonction d'un chauffages répétitif (cyclique) des échantillons.



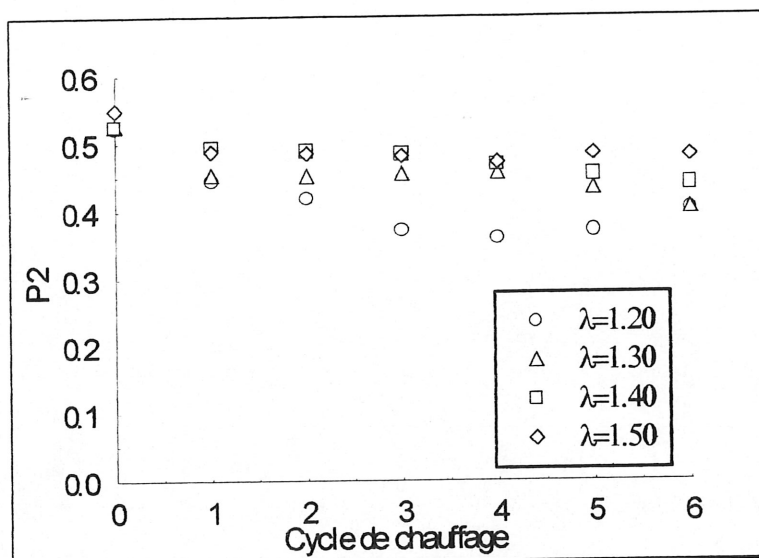
**Figure 25:** Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB pour les films étirés à 130°C et refroidis à l'ambiante à différents taux d'étirement pour le mélange PAA / 8CB à trois concentrations en CL.



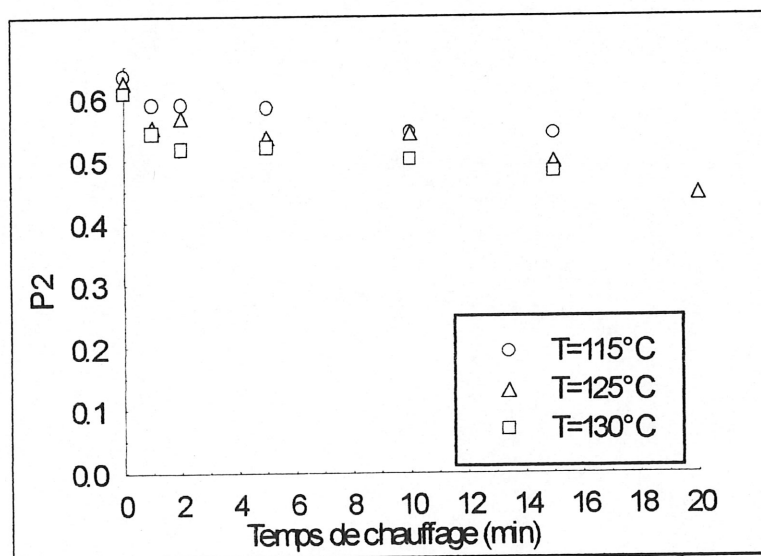
**Figure 26:** Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB pour des films étirés à différents taux en fonction de la température.

La figure 27 présente les résultats d'orientation obtenus avec 30 % de CL dans le mélange. Les films étirés (possédant une certaine orientation induite) sont chauffés à une température de 60°C pendant 5 minutes. Puisque cette température est supérieure à la  $T_{n-i}$  8CB, l'orientation de 8CB est disparue. En même temps, 60°C est une température inférieure à la  $T_g$  du PAA, et il n'y a donc pas de rétrécissement du film. Une fois le film refroidi à l'ambiante, la phase nématique est formée à l'intérieur des gouttelettes allongées. Aucune modification au niveau de la matrice de PAA ne peut avoir lieu, en raison de la température choisie qui se situe en-dessous de la  $T_g$  du PAA, empêchant par le fait même tout mouvement de chaînes et rendant le film très sensible aux manipulations. D'abord, on remarque que les films étirés à différents taux conservent une valeur d'orientation élevée même après six chauffages cycliques (30 minutes de chauffage). Au départ, une valeur initiale d'orientation est atteinte (similaire à l'orientation induite lors de l'étirement) et par la suite on note, pour les différents taux d'étirement, que l'orientation obtenue s'apparente à un plateau de  $P_2$  entre 0,40 et 0,50. Les cycles de chauffage répétitifs ne mènent à aucune diminution significative de l'orientation induite.

Une autre expérience a été réalisée sur les films fortement étirés du système PAA / 8CB. Il s'agit de chauffer le film à une température supérieure à la  $T_g$  du PAA, sans contrainte. Trois températures, 115, 125 et 130°C, sont utilisées pour cette expérience alors que les temps de chauffage sont de 1, 2, 5, 10, 15 et 20 minutes. Le paramètre  $P_2$  est mesuré après les différents temps de chauffage sur les films rétractés et les résultats d'orientation sont présentés à la figure 28. Entre chacun des chauffages, la longueur du film est mesurée afin d'étudier le comportement de rétraction des films (relaxation des chaînes de PAA). On remarque que tout au long des différents chauffages, le paramètre d'orientation se situe au-dessus de 0,50 pour chacune des températures utilisées. Par exemple, pour les films traités à 125°C après 20 minutes de chauffage, la longueur du film est diminuée d'environ 30 %, tout en conservant une forte orientation. Cela signifie que, même pour une forte rétraction des films étirés, le fait d'avoir des gouttelettes allongées est suffisant



**Figure 27:** Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB pour les films étirés avec 30 % de CL dans le mélange à différents taux d'étirement. Un cycle de chauffage correspond au chauffage à 60°C suivi d'un refroidissement et de la mesure du paramètre d'orientation.



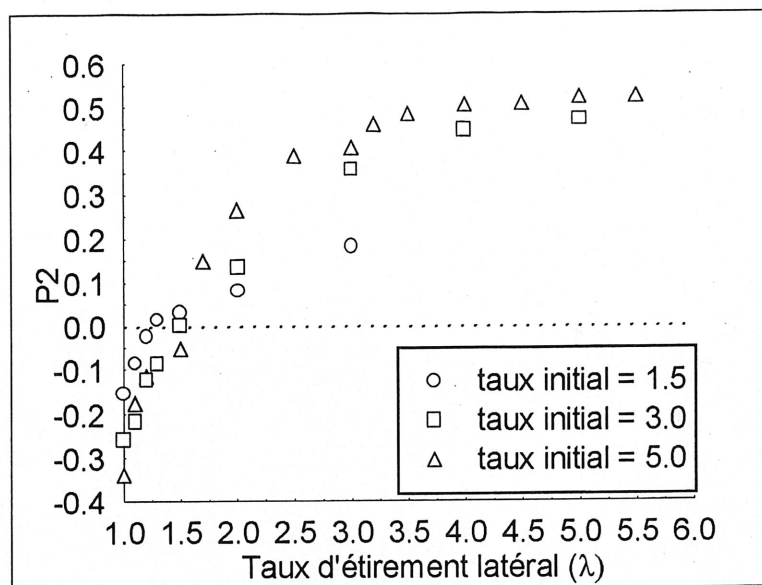
**Figure 28:** Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB après refroidissement pour les films étirés à  $\lambda = 6-7$  du mélange PAA / 8CB avec 30 % de CL à trois températures.

pour retrouver l'orientation de 8CB. Il faut mentionner qu'après 20 minutes de chauffage, les films sont recroquevillés sur eux-mêmes et il est difficile de trouver la zone parfaite pour la mesure de l'orientation.

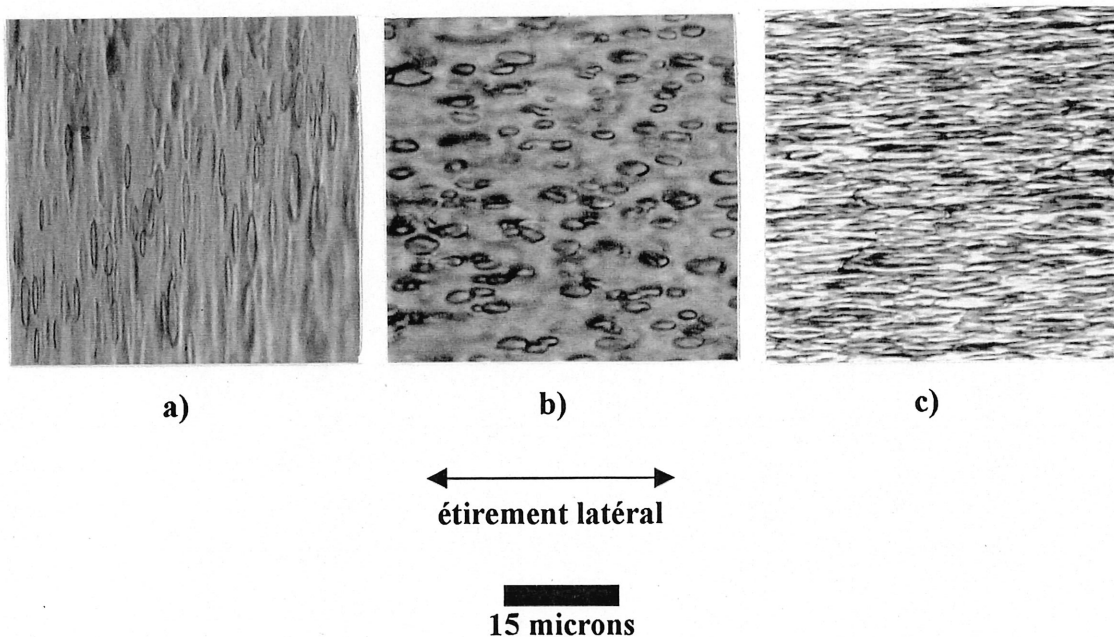
Toujours dans le but de changer la forme des gouttelettes dans les films étirés, nous avons effectué une autre expérience sur le système PAA / 8CB pour mesurer l'évolution de l'orientation moléculaire de 8CB lorsqu'un deuxième étirement, de direction perpendiculaire au premier, nommé étirement latéral, est réalisé sur un film déjà étiré (aucune tension n'est maintenue sur le film soumis à l'étirement latéral). Cette série de mesures permet de mieux comprendre l'orientation de 8CB induite en relation avec la forme des gouttelettes CL. L'étirement latéral est effectué sur trois séries de films à des taux d'étirement initial différents. La figure 29 présente les résultats d'orientation en fonction du taux d'étirement latéral. Avant de commencer l'étirement latéral, l'orientation initiale de 8CB dans les gouttelettes donne un  $P_2$  négatif, mais à mesure que l'étirement latéral progresse,  $P_2$  passe rapidement à des valeurs positives (orientation parallèle dans la direction de l'étirement latéral) vers  $\lambda = 1,5$ . Cela suggère que les grands axes des gouttelettes changent de direction rapidement pour une faible déformation latérale. Cette observation est assez surprenante, dans le cas, par exemple, des cylindres allongés avec  $\lambda_{\text{initial}} = 5,0$ , pour lesquels nous prévoyons un changement de forme continu avec l'étirement latéral. En fait, les cylindres sont brisés au début de l'étirement latéral et conséquemment, les gouttelettes fragmentées sont capables de positionner leur grand axe dans la direction du nouvel étirement. Lorsque les axes longs pointent dans la direction de l'étirement latéral, l'orientation devient parallèle et c'est à ce moment que nous obtenons un  $P_2$  positif.

Effectivement, comme montré par microscopie optique à la figure 30, on voit l'évolution de la forme des gouttelettes avant l'étirement latéral (*a*), où la direction de l'étirement latéral est perpendiculaire à l'orientation des molécules CL dans les cylindres, et pour deux  $\lambda_{\text{latéral}}$  (*b* et *c*), où les gouttelettes sont maintenant alignées parallèlement à la





**Figure 29:** Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de 8CB par étirement latéral de films étirés à différents taux pour le mélange PAA / 8CB avec 30 % de CL.



**Figure 30:** Microphotographies de l'étirement latéral, à 130°C, pour le système PAA / 8CB avec 30 % de CL. Photos : a)  $\lambda_{\text{initial}} = 5,0$ ; avant étirement latéral; b)  $\lambda_{\text{initial}} = 3,0$ ;  $\lambda_{\text{final}} = 3,0$ ; c)  $\lambda_{\text{initial}} = 5,0$ ;  $\lambda_{\text{final}} = 6,0$ .

direction d'étirement. Si l'on compare la forme des gouttelettes obtenues avec un simple étirement unidirectionnel (figure 23) et celles obtenues avec l'étirement latéral (figure 30) pour un même taux d'étirement final (après étirement latéral), on note que la déformation des gouttelettes est différente et plus faible dans le cas des étirements latéraux. La différence provient du fait qu'on doit déformer une gouttelette alignée perpendiculairement à la direction d'étirement.

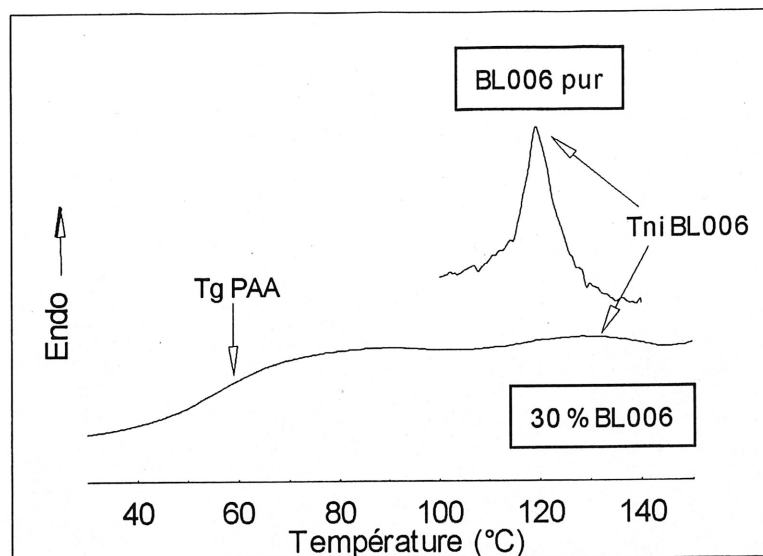
### **3.4 Étude du système PAA / BL006**

L'étude concernant le système PAA / 8CB a confirmé que l'étirement des films de CLDP avec le CL 8CB dans l'état liquide peut effectivement induire une orientation moléculaire. Mais, ce qui est encore plus important, c'est qu'elle a révélée que l'étirement uniaxe sous ces conditions peut être plus efficace pour obtenir une orientation importante et uniforme par rapport à l'étirement lorsque 8CB est dans sa phase nématique comme c'est le cas pour le système PCL / 8CB. Cependant, les comparaisons entre les deux systèmes, PCL / 8CB et PAA / 8CB, ne sont pas sans ambiguïtés, puisque ce sont deux matrices de polymère complètement différentes. On pourrait soupçonner, par exemple, que différentes interactions entre les polymères et le cristal liquide 8CB et différents comportements des matrices surviennent lors de l'étirement. Pour ces raisons, nous avons effectué une autre étude en utilisant un cristal liquide différent, BL006, qui possède une température de transition nématique→liquide autour de 125 à 130°C. Donc, en utilisant la matrice de PAA et BL006, il est possible de réaliser les étirements des films de CLDP avec le CL dans les phases nématique et liquide, et de comparer directement les résultats sur l'orientation des molécules CL.

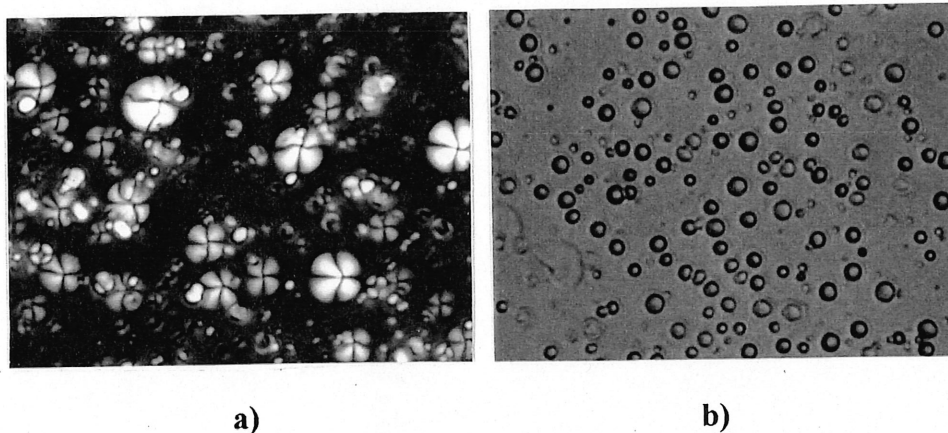
#### **3.4.1 Séparation de phases**

La séparation de phases entre BL006 et PAA est confirmée par la figure 31 qui présente les courbes DSC du mélange avec 30 % de BL006 et la courbe de référence du CL pur.





**Figure 31:** Courbes de DSC (2<sup>e</sup> chauffage) pour le système PAA / BL006 avec 30 % de CL et, pour BL006 pur.



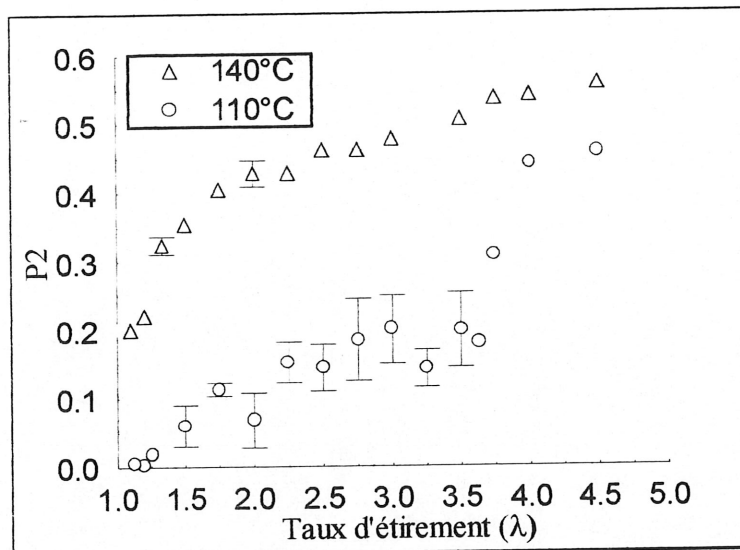
10 microns

**Figure 32:** Microphotographies du mélange PAA / BL006 avec 30 % de CL pour des films non étirés a) avec polariseurs croisés à 30°, b) sans polariseurs, à 130°C.

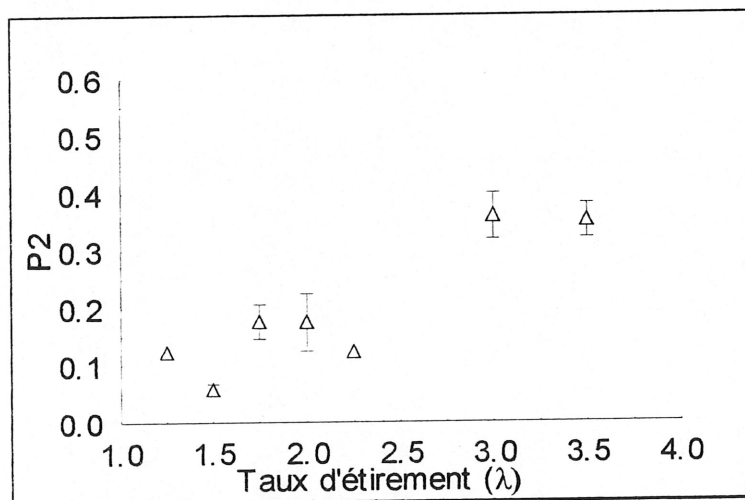
Tout d'abord, on se rend compte que la diminution de la  $T_g$  du PAA dans le mélange est assez importante en raison d'une certaine quantité de BL006 qui est solubilisée dans la matrice. De plus, comme BL006 est formé d'un mélange de plusieurs CL, il se peut que les différents composés aient des solubilités variables dans le PAA, ce qui expliquerait l'élargissement du pic de transition nématique→liquide sur la courbe du mélange. La figure 32 vient confirmer la séparation de phases entre BL006 et PAA par deux microphotographies optiques avec et sans polariseurs croisés. Sur ces microphotographies, on voit clairement la forme et la taille des gouttelettes dispersées dans la matrice de PAA sans polariseurs, et on distingue bien le patron de biréfringence des gouttelettes nématiques bipolaires à l'ambiante avec les polariseurs croisés. En comparant les photos de la figure 32 avec celles non polarisées de la figure 21 et de la figure 30, et ce pour une même concentration de CL (30 %), on remarque que la taille moyenne des gouttelettes est assez similaire pour les deux CL (8CB et BL006) dans la matrice de PAA.

#### 3.4.2 Orientation de BL006 dans les films étirés

Les films du système PAA / BL006 ont été étirés à deux températures, 110 et 140°C, correspondant à BL006 dans ses phase nématique et liquide respectivement. L'orientation de BL006 dans les films étirés et refroidis à l'ambiante est présentée à la figure 33. On remarque d'abord qu'il est possible d'induire une forte orientation du CL dans les films étirés du mélange PAA / BL006. Premièrement, pour les films étirés à 140°C, l'orientation de BL006 augmente avec l'extension du film beaucoup plus rapidement que dans le cas des films étirés à 110°C. Essentiellement, ceci confirme que l'étirement de gouttelettes liquides est plus efficace que l'étirement réalisé lorsque les gouttelettes sont nématiques. On remarque aussi que les films étirés à 140°C possèdent une orientation similaire à celle obtenue avec les films où 8CB est étiré dans l'état liquide pour le système PAA / 8CB. De plus, pour les films étirés à 110°C, on note que l'orientation se développe difficilement, et qu'elle progresse de façon linéaire en fonction du taux



**Figure 33:** Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de BL006 pour des films étirés à 110 et 140°C du système PAA / BL006 avec 30 % de CL à différents taux d'étirement (l'orientation est mesurée après le refroidissement à la l'ambiante).

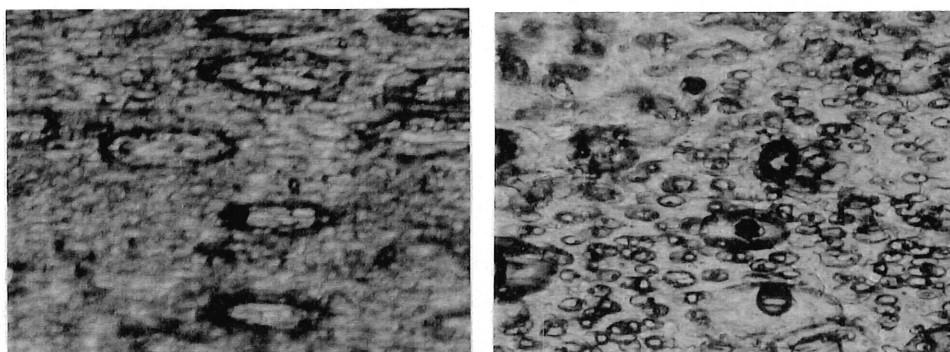


**Figure 34:**  $P_2$  obtenu pour des films étirés à différents taux à 110°C et par la suite soumis à un chauffage à 140°C pendant 10 minutes (l'orientation est mesurée après le refroidissement à l'ambiante).

d'étirement jusqu'à un taux de  $\lambda = 3,50$  et que par la suite, celle-ci se développe plus rapidement. À plus fort taux d'étirement (en général au-dessus de  $\lambda = 3,00$ ), les deux tendances s'approchent. On peut remarquer que la forme des gouttelettes des films étirés aux deux températures (pour des taux d'étirement similaires) à la figure 35, n'indique pas de différences majeures entre les deux films. La forme des cavités polymériques est ellipsoïdale dans les deux cas avec la présence de gouttes de plus petite et de plus grande taille dispersées dans la matrice. Le fait d'étirer ces gouttelettes à des températures différentes ne change pas significativement la taille et la forme de celles-ci. C'est par contre une bonne indication que l'orientation développée dans les deux films n'est pas influencée par la taille et la forme des gouttelettes.

L'étape suivante, en ce qui concerne les films du système PAA / BL006, est d'étudier le comportement d'orientation des films étirés à 110°C, lorsqu'on chauffe ceux-ci à 140°C. L'idée principale de cette expérience est d'étudier l'orientation mesurée lorsque les films étirés à 110°C (avec les gouttelettes nématiques) sont traités à 140°C, dans l'état liquide. Les résultats sont présentés à la figure 34. En comparant l'orientation des films à 110°C (figure 33) et celle obtenue pour les films étirés à 110° et traités à 140°C, on constate que le niveau d'orientation atteint par les films traités à 140°C se manifeste plus rapidement et que l'orientation développée pour les taux d'étirement élevés est supérieure à celle des films étirés à 110°C. Par exemple, pour un  $\lambda = 3,0$ , les films traités à 140°C indiquent un  $P_2$  plus important que celui des films étirés à 110°C. Par ailleurs, la rétraction importante des films lors du traitement à 140°C indique une relaxation de la matrice de PAA.

La figure 36 montre des microphotographies d'un film étiré à 110°C, et le même film étiré, mais chauffé à 140°C pendant 10 minutes. Les photos, sans polariseurs, nous montrent que la forme des gouttelettes ne change pas significativement lors du chauffage à 140°C et que la différence en orientation doit provenir principalement des molécules CL à l'intérieur des cavités. Le chauffage à 140°C ne fait qu'effacer les effets d'ancrage des molécules de BL006 à l'interface du polymère et la conséquence de ce chauffage doit



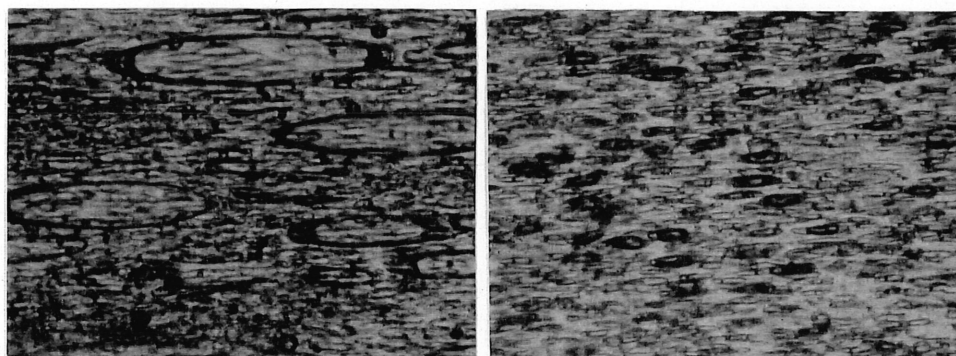
a)

b)

étirement

5 microns

**Figure 35:** Microphotographies de films étirés à a) 110°C avec  $\lambda = 2,0$  et b) à 140°C avec  $\lambda = 1,5$  pour le système PAA / BL006 à 30 % en CL.



a)

b)

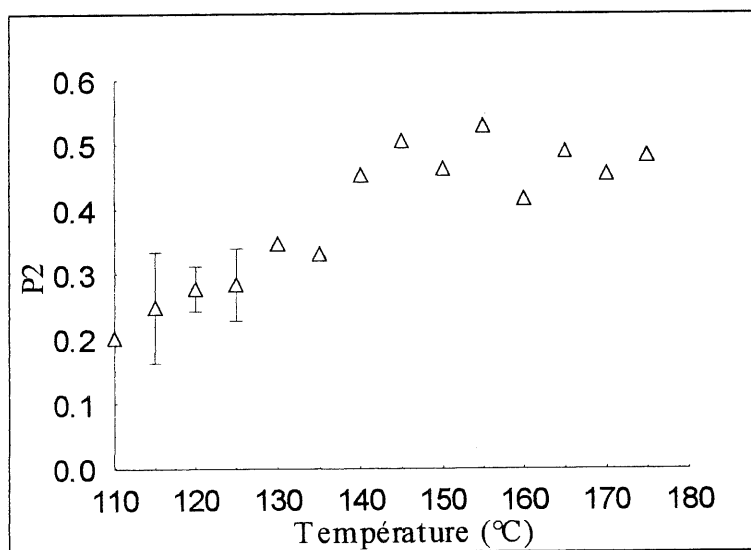
étirement

5 microns

**Figure 36:** Microphotographies d'un film, du système PAA / BL006 avec 30 % de CL, a) étiré à 110°C b) même film chauffé à 140°C pour un taux d'étirement entre 2,0-2,5.

nécessairement se répercuter sur l'orientation du CL. De plus, on observe une plus grande uniformité de la dispersion des gouttelettes après le traitement à 140°C.

La figure 37 présente les résultats d'orientation obtenus dans le cas de films étirés à un taux constant ( $\lambda = 2,5$ ) en fonction de la température d'étirement. On constate d'abord que l'orientation induite par l'étirement de BL006 dans l'état liquide ( $T = 140^\circ\text{C}$ ) est plus forte que celle induite par l'étirement dans la phase nématique ( $T = 110^\circ\text{C}$ ). Dans l'état liquide, l'orientation ne varie pas avec la température d'étirement. Par contre, elle augmente graduellement avec la température dans le cas de films étirés avec BL006 en phase nématique et ce comportement est différent de celui attendu, c'est-à-dire un changement plus net de la valeur de l'orientation vers  $120^\circ\text{C}$  (début de la  $T_{n-i}$  de BL006). Comme indiqué par la courbe DSC du mélange (Fig. 31), le pic de transition de BL006 dans le mélange est très large, ce qui peut expliquer pourquoi l'orientation, dans la zone de la  $T_{n-i}$  de BL006, varie graduellement plutôt que brusquement.



**Figure 37:** Paramètre d'orientation ( $P_2$ ) de BL006 pour des films étirés à  $\lambda = 2,5$  du système PAA / BL006 avec 30 % de CL en fonction de la température d'étirement.

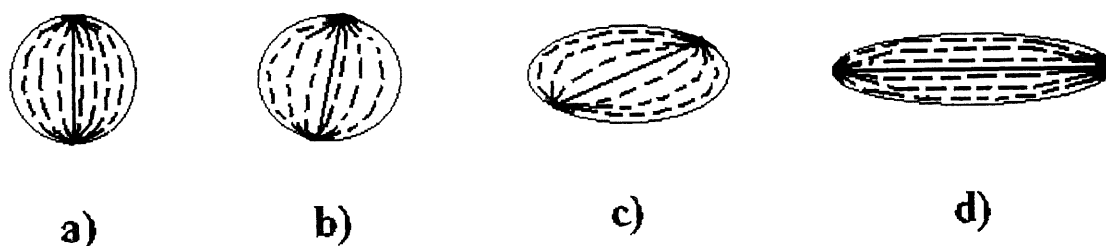
### 3.5

### Discussion

Tout d'abord, tous les résultats indiquent que l'élongation des gouttelettes CL dans les films étirés de CLDP est la principale condition pour mener à l'induction d'une orientation macroscopique des molécules CL. Cette conclusion est très importante dans la mesure où une orientation permanente du CL, à température ambiante, est à la base des nouveaux effets générés par les films de CLDP orientés. De plus, la déformation des gouttelettes peut conserver cette orientation dans les films. D'autre part, nos études montrent clairement que l'étirement des films de CLDP avec le CL dans l'état liquide, suivi par un refroidissement à l'ambiante, entraîne le développement d'une orientation plus importante et plus uniforme que l'étirement des films avec le CL dans la phase nématique. Ce résultat constitue une surprise. Dans le cas des polymères cristaux liquides, aucune orientation des groupements mésogènes n'est induite suite à un étirement dans l'état liquide [22]. Pour expliquer ce résultat, un des premiers facteurs à considérer est la viscosité. En effet, la viscosité des gouttelettes liquides doit être plus faible que celle des gouttelettes CL. Par conséquent, l'élongation des gouttelettes sphériques liquides est plus facile que l'élongation des gouttelettes CL en phase nématique en raison d'une meilleure fluidité du milieu complètement liquide. Ceci explique bien la facilité avec laquelle on peut déformer les gouttelettes liquides par étirement. Toutefois, nous pensons que le facteur le plus important pour expliquer ce résultat est l'ancrage [24,25] des molécules CL qui joue un rôle déterminant sur l'orientation développée au cours du refroidissement, en particulier lorsque les effets de mémoire de l'ancrage vis-à-vis l'interface avec le polymère sont effacés suite à la fluidification des molécules CL dans les gouttelettes.

Nous proposons les mécanismes suivants pour l'induction de l'orientation des molécules CL dans les films de CLDP lorsqu'ils sont étirés avec le CL dans l'état liquide ou nématique. Une gouttelette à configuration bipolaire ayant son axe de symétrie perpendiculaire à la direction d'étirement est utilisée comme exemple. La situation de

l'étirement dans la phase nématique est schématisée à la figure 38. Les situations a) à d) présentent l'aspect d'une gouttelette à mesure que la déformation de celle-ci augmente lors de l'étirement uniaxe. a) l'exemple montré ci-dessus présente une gouttelette sphérique possédant son axe de symétrie perpendiculaire à la direction de l'étirement. b) et c) Lorsque l'étirement devient plus important, on constate une elongation proportionnelle de la gouttelette accompagné du déplacement des deux points de défauts de la configuration bipolaire, représentés par les régions sombres aux pôles de la gouttelette.



**Figure 38: Représentation schématique du mécanisme de déformation et d'orientation des molécules CL à l'intérieur de cavités bipolaires lors de l'étirement des gouttelettes CL nématiques.**

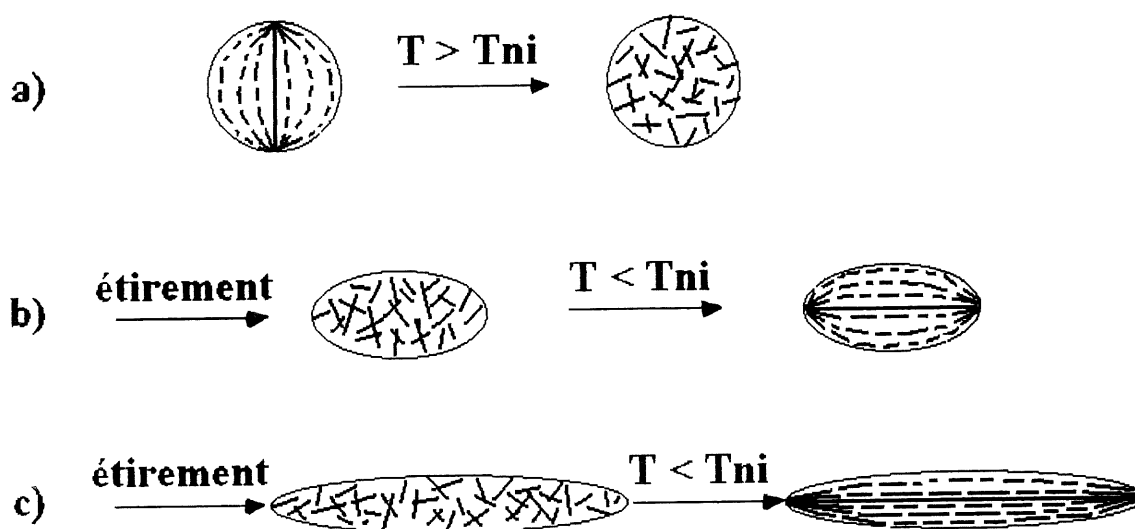
En fait, à mesure que la gouttelette est déformée par l'étirement, le mouvement des points de défauts s'effectue par une inclinaison de l'axe de symétrie par rapport à la situation a). Finalement, lorsque l'étirement est complètement réalisé, on assiste à une rotation de l'axe de symétrie de la gouttelette déformée, et par conséquent de la position des défauts de la structure. Cette dernière situation correspond à d). À cause de l'ancrage parallèle des molécules CL nématique, pour une configuration bipolaire, la déformation et la



distorsion du champ de directeurs lors de l'étirement entraîne inévitablement une augmentation de l'énergie libre (énergie élastique). En effet, le fait d'accroître la déformation de la gouttelette CL, par un étirement plus prononcé, tend à vaincre et à surpasser les effets de mémoire de l'ancrage parallèle pour mener ainsi à un accroissement graduel de l'orientation moléculaire du CL. L'orientation moyenne des molécules CL doit se développer progressivement avec la déformation de la gouttelette en raison du déplacement des défauts qui engendrent une hausse de l'énergie libre.

Le cas d'un étirement de gouttelettes CL liquides est représenté à la figure 39. Dans cette figure, a) représente le cas d'une gouttelette sphérique CL nématique qui est soumise à un chauffage au-dessus de la  $T_{n-i}$  du CL ( $T > T_{n-i}$ ). Lors de la transition de la phase nématique à la phase liquide, l'ancrage des molécules CL disparaît et celles-ci sont distribuées aléatoirement à l'intérieur de la gouttelette. b) et c) montrent deux gouttelettes allongées qu'on retrouve dans les films étirés faiblement ou fortement. Ces gouttelettes restent liquides tout au long de l'étirement réalisé à  $T > T_{n-i}$ . Aucun ancrage de molécules CL n'est présent, tous les effets de mémoire d'ancrage sont effacés lors de la déformation [25]. Quand le film étiré est refroidi à l'ambiante, la transition de phases liquide → nématique se produit à  $T = T_{n-i}$ . Les molécules doivent à nouveau s'orienter à l'intérieur de la gouttelette. Pour la gouttelette allongée, que ce soit une déformation importante ou faible, la superficie de l'interface préférentiellement parallèle au grand axe est plus grande que celle perpendiculaire au grand axe. En raison de l'ancrage parallèle des molécules CL à l'interface, il doit y avoir un effet net qui favorise l'obtention d'un champ de directeurs le long du grand axe. Par conséquent, le grand axe de la gouttelette se transpose à l'axe de symétrie d'une gouttelette bipolaire autour duquel se développe le champ de directeurs. C'est la situation la moins coûteuse en énergie. Si toutes les gouttelettes dans le film étiré ont leur grand axe dans la direction d'étirement, le résultat est une orientation moyenne uniforme des molécules CL parallèle à la direction d'étirement. À partir de ces analyses, l'étirement des gouttelettes liquides et la déformation de toutes les gouttelettes sont les conditions essentielles pour l'obtention

d'une orientation uniforme CL dans les films refroidis à l'ambiante. Ceci peut expliquer la différence en orientation induite dans les films du système PAA / 8CB avec 30 et 50 % de CL (Fig. 25). En effet, le microscope optique montre clairement des gouttelettes allongées dans le premier système, mais moins bien définies dans le deuxième système, avec beaucoup d'interconnexions et de coalescence des gouttelettes à cause de la forte concentration de 8CB. Autrement dit, l'orientation induite est plus faible puisque les grands axes des gouttelettes sont moins bien alignés dans la direction d'étirement.



**Figure 39:** Représentation schématique du mécanisme de déformation et d'orientation des molécules CL à l'intérieur de cavités bipolaires lors de l'étirement de gouttelettes liquides.

## CHAPITRE 4

### RÉORIENTATION DANS UN CHAMP ÉLECTRIQUE

Tous les systèmes étudiés dans ce mémoire ont été choisis pour approfondir nos connaissances et notre compréhension sur l'induction de l'orientation des CL dans les films de CLDP. Aucune attention particulière n'a été portée sur les indices de réfraction de tous les matériaux impliqués. Toutefois, un nombre de mesures préliminaires ont été effectuées pour deux raisons. La première raison concerne l'aspect technique des films de CLDP. Les CLDP sont généralement préparés en introduisant le mélange directement dans une cellule (2 plaques de verre recouvertes d'une couche d'électrode d'ITO), suivi par une polymérisation ou autres traitements. Un bon contact est assuré entre le film de CLDP et les électrodes. Avec les films de CLDP orientés, pour les applications éventuelles, les films doivent être coincés entre les plaques, après l'induction de l'orientation. Il est absolument nécessaire d'assurer que ceci ne pose pas de problèmes dans le fonctionnement d'une cellule de CLDP. Il nous était donc nécessaire de vérifier la réorientation des CL dans les films orientés sous l'effet d'un champ électrique.

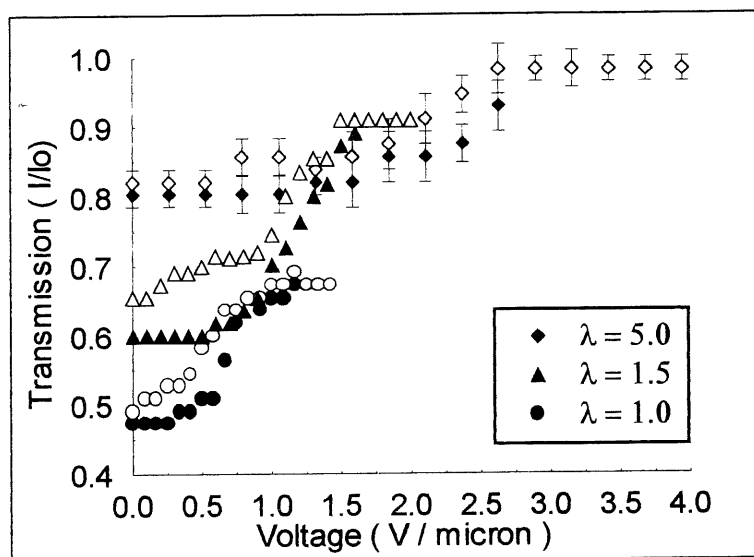
Deuxièmement, il a été rapporté dans la littérature que le champ électrique nécessaire pour effectuer la réorientation des CL dans des gouttelettes déformées est généralement plus fort [17,29,34,44,45]. Avec les films orientés de CLDP, il paraissait intéressant de faire nos propres mesures afin de vérifier ce résultat. Toutes ces mesures préliminaires serviront bien sûr comme base pour des études ultérieures sur les propriétés électro-optiques des CLDP orientés. Trois échantillons du système PAA / BL006 avec 30 % de CL ont été utilisés pour les mesures : un film non étiré ( $\lambda = 1,0$ ), un film étiré à  $\lambda = 1,5$  et le dernier étiré à  $\lambda = 5,0$ . Les motivations qui nous ont mené à débiter des mesures préliminaires avec des films du système PAA / BL006 avec 30 % de CL sont essentiellement basées sur le fait que nous avons tout simplement un grand nombre de films uniformes et fraîchement préparés. Les mesures décrites ci-dessous ont surtout pour

but de déterminer le voltage critique qui est défini comme le voltage minimal pour déclencher la réorientation des molécules CL.

#### 4.1 Mesures sans polariseurs

L'avantage le plus important des films de CLDP utilisés comme matériaux électro-optiques est le contrôle du contraste avec un champ électrique, sans avoir besoin de polariseurs. Concrètement, pour les systèmes d'affichage, cela signifie une plus grande intensité et un poids plus léger. Nous avons d'abord mesuré la réorientation dans les films sans polariseurs. Les résultats sont présentés à la figure 40, portant la transmission de la lumière ( $I / I_0$ ) en fonction du voltage normalisé par l'épaisseur des films ( $V / \mu\text{m}$ ). Tout d'abord, on observe dans tous les films, la réorientation des molécules CL dans les gouttelettes. On remarque le début de la réorientation par l'augmentation de la transmission de la lumière à partir d'un certain voltage. En fait, lors de la réorientation des molécules CL, la différence entre l'indice de réfraction du CL et celui de la matrice de polymère diminue ( $n_{\text{CL}} - n_{\text{pol}}$ ), et c'est pour cette raison que les valeurs de transmission de la lumière sont haussées. De plus, on constate que le voltage critique est plus élevé pour les films étirés. Le voltage critique ( $V$ ) est défini comme étant le voltage où débute la réorientation du CL.

Pour le film non étiré, la valeur du voltage critique est de  $0,40 \pm 0,25 \text{ V} / \mu\text{m}$ , pour le film étiré à  $\lambda = 1,5$ , le voltage critique est près de  $1,0 \pm 0,40 \text{ V} / \mu\text{m}$  et pour le film étiré à  $\lambda = 5,0$ , nous obtenons un voltage critique de  $1,75 \pm 0,30 \text{ V} / \mu\text{m}$ . Par ailleurs, le contraste, évalué comme  $T_{\text{max}} / T_{\text{min}}$  [2,26,27,28], représente une hausse de transmission de la lumière de 42,3, 51,5 et 22,1 % pour le film non étiré, le film étiré à  $\lambda = 1,5$  et celui étiré à  $\lambda = 5,0$  respectivement, correspondant à une hausse moyenne de transmission de la lumière, pour les films de CLDP sans polariseurs croisés, de près de 40 %. On note par ailleurs, que les valeurs de transmission de la lumière sont plus élevées lors de la descente du voltage (tension appliquée sur le champ électrique), et ce pour les trois échantillons.



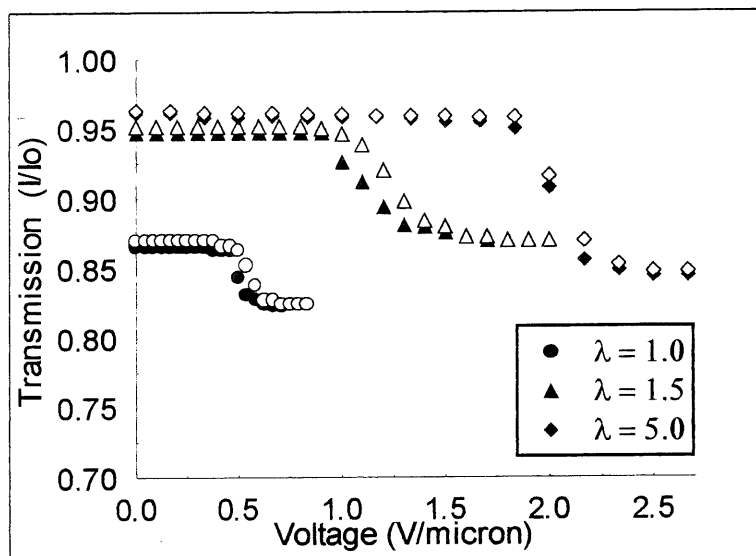
**Figure 40:** Courbes de réorientation des molécules CL sous un champ électrique pour des films étirés à différents taux d'étirement du mélange PAA / BL006 avec 30 % de CL. Les points fermés et ouverts sont respectivement pour la montée et la descente en voltage.

Ce phénomène d'hystérésis [39,40,41,42,43] réfère à une situation où la transmission de la lumière, à un voltage donné, dépend principalement du voltage du champ électrique appliqué (« on-state »). C'est un phénomène que l'on rencontre souvent dans les différents films de CLDP. Cet effet résulte en partie de la différence de l'ancrage des molécules CL dans les gouttelettes en relation avec le voltage et le temps nécessaire pour aligner les molécules dans la direction du champ électrique (le long de l'épaisseur des films). Il est aussi attribué à la présence d'une mince couche de molécules CL, à l'interface de polymère, qui est partiellement et différemment orientée, par le champ électrique, que le reste des molécules dans les gouttelettes, en particulier au centre de celles-ci [46]. De plus, la présence de défauts dans les gouttelettes favorise l'effet d'hystérésis rencontré pour les films de CLDP [2]. Souvent l'effet d'hystérésis est accompagné par des effets de mémoire dans les films de CLDP. Un effet de mémoire [39,40,41,42,43] se manifeste par le fait que la transmission de la lumière ne revient pas à

son état initial lorsque le champ électrique est enlevé. Lorsque le film prend plusieurs secondes, voire des minutes, à revenir à l'état de diffusion de la lumière initial, le film possède une persistance. À la figure 40, on peut voir l'effet d'hystérésis et de mémoire sur les trois échantillons du système PAA / BL006. Finalement, on remarque que la transmission de la lumière initiale est déjà élevée pour tous les échantillons, y compris le film non étiré. Pour les films étirés, ceci s'explique par le fait que l'étirement mécanique effectué sur les films de CLDP a tendance à diminuer l'épaisseur du film et ainsi favoriser le passage de la lumière. On note donc que la transmission de la lumière augmente avec le taux d'étirement des films, puisque ceux-ci deviennent de plus en plus minces et transparents avec leur extension.

#### **4.2 Mesures avec polariseurs**

Lorsque les films orientés de CLDP se trouvent entre deux polariseurs croisés, une réorientation des molécules CL dans la direction de l'épaisseur du film doit entraîner une diminution de la transmission de la lumière. Nous avons aussi effectué une expérience de mesures électro-optiques avec des polariseurs. Les raisons sont d'une part, pour confirmer les observations effectuées sans polariseurs, et d'autre part pour examiner les changements de transmission de la lumière avec les polariseurs croisés. Avec les films de CLDP orientés, il est clair que des applications sont possibles avec l'utilisation de polariseurs. La figure 41 montre les résultats de ces mesures. Premièrement, il est normal d'observer une baisse de transmission de la lumière pour les mesures électro-optiques avec des polariseurs croisés. La transmission de la lumière est toujours plus élevée avant l'application du champ électrique, et lorsque le champ est appliqué, la transmission de la lumière doit nécessairement chuter en raison de l'alignement des molécules CL dans la direction du champ électrique. Lors de la réorientation des molécules CL dans les gouttelettes sous l'effet du champ électrique, un plus grand nombre de molécules s'alignent de façon à ce que leur indice de réfraction soit perpendiculaire au polariseurs croisés, entraînant une baisse de transmission de la lumière. Par ailleurs, on remarque



**Figure 41:** Courbes électro-optiques de réorientation de CL obtenues avec polariseurs croisés pour trois échantillons du système PAA / BL006 avec 30 % de CL. Les points fermés et ouverts représentent respectivement la montée et la descente en voltage.

qu'il y a réorientation des molécules CL pour chaque échantillon du système PAA / BL006. Sur chacune des courbes, on note une différence de transmission de la lumière en fonction voltage appliqué. Le contraste généré par les films de CLDP lors de la réorientation par le champ électrique est moins important pour les mesures sous polariseurs croisés que sans polariseurs. Nous obtenons une baisse de transmission de la lumière de 5,0, 8,1 et 12,1 % pour le film non étiré, le film étiré à  $\lambda = 1,5$  et celui étiré à  $\lambda = 5,0$  respectivement. Cela signifie une baisse moyenne de transmission de la lumière de près de 8 %, correspondant à un contraste 5 fois plus faible que dans le cas des mesures sans polariseurs. Deuxièmement, on constate que le voltage critique est similaire pour les deux types de mesures. En effet, des voltages critiques de  $0,40 \pm 0,15$ ,  $1,00 \pm 0,25$  et  $1,80 \pm 0,20$  V /  $\mu\text{m}$  sont attribués respectivement pour le film non étiré, le film étiré à  $\lambda = 1,5$  et le film étiré à  $\lambda = 5,0$ . On remarque finalement, que l'effet d'hystérésis semble moins prononcé que pour la série de mesures sans polariseurs. Par exemple, pour le film

étiré à  $\lambda = 1,5$ , l'effet de hystérésis est observé lors du changement de la transmission et le film ne montre pas d'effet de persistance ou de mémoire lorsque le champ électrique est enlevé complètement.

### 4.3 Discussion

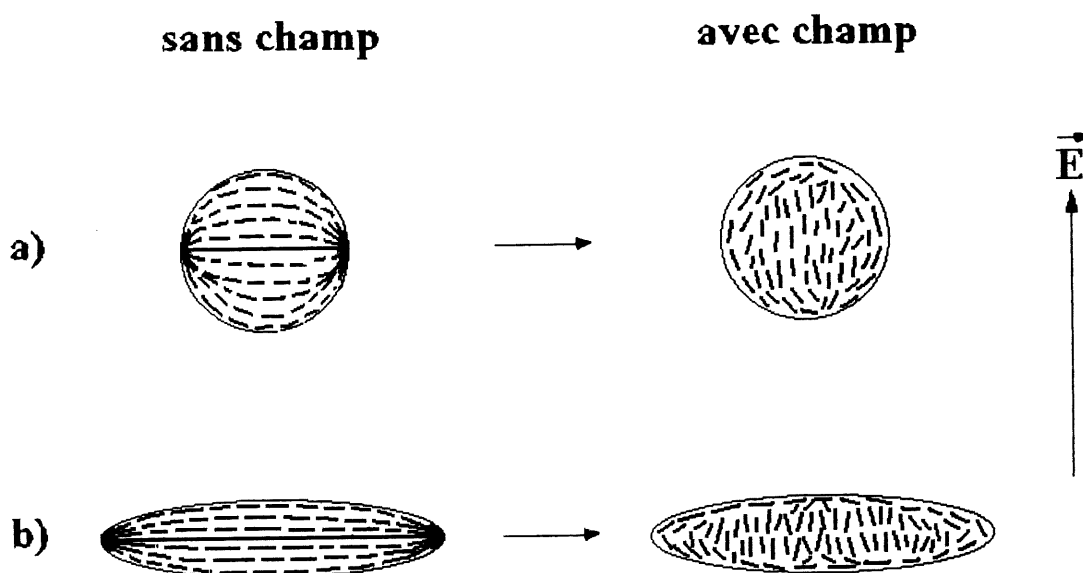
Tout d'abord, la réorientation des molécules CL, dans les films de CLDP, par le champ électrique est clairement observée sur les figures 40 et 41 et cette réorientation se traduit par un changement de transmission de la lumière. De plus, le changement de la transmission généré par la réorientation des molécules CL par le champ électrique est plus important dans le cas des mesures effectuées sans polariseurs croisés que dans le cas des mesures avec polariseurs croisés. Le contraste moyen, évaluée par le changement de transmission de la lumière avant et après la réorientation est de près de 5 fois supérieur pour les mesures sans polariseurs croisés que pour celles avec polariseurs. Par ailleurs, les contrastes « faibles » (moins de 50 %) observés sont principalement dus aux matériaux choisis. Leurs indices de réfraction ne répondent pas aux critères des films de CLDP conventionnels (choisis pour un « match » d'indices de réfraction) [13,36,37,38]. Nous avons aussi constaté l'augmentation du champ électrique critique (par l'augmentation du voltage critique) dans les films fortement étirés. Plus le taux d'étirement des films de CLDP orientés est élevé, plus le voltage critique pour amorcer la réorientation des molécules CL est fort en raison de la forme plus allongée des gouttelettes. Généralement, le voltage critique de gouttelettes sphériques peut être estimé selon l'équation suivante [2]:

$$E \approx 1/\rho (K / \epsilon_0 \Delta\epsilon)^{1/2}$$

où  $\rho$  est le rayon des gouttelettes,  $K$  est la constante élastique des gouttelettes,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et finalement,  $\Delta\epsilon$  définit l'anisotropie de la constante diélectrique du CL. On voit, entre autres, qu'un champ électrique plus fort est nécessaire si les constantes élastiques augmentent ou si les gouttelettes sont plus petites. Dans le cas des CLDP



orientés, l'augmentation de la valeur de  $E$  avec le taux d'étirement doit être causée par l'augmentation de la valeur de la constante élastique  $K$ . La situation d'une gouttelette, avec et sans champ électrique, est schématisée à la figure 42.



**Figure 42:** Représentation schématique de la réorientation des molécules sous l'effet d'un champ électrique.

La gouttelette sphérique (a) représente le cas d'un films de CLDP conventionnel à la température de la pièce avec les molécules CL dans la phase nématique. Sans champ électrique, les molécules CL sont ancrées parallèlement à l'interface de la cavité de polymère et le champ de directeurs associé à la configuration bipolaire se développe autour de l'axe de symétrie de la gouttelette. Lorsqu'on applique un champ électrique, les molécules CL respectent l'ancrage parallèle mais la majeure partie de celles-ci, surtout au

centre de la gouttelette, s'alignent dans la direction du champ électrique et cela entraîne une légère déformation du champ de directeurs, et par conséquent, une hausse de l'énergie libre élastique des gouttelettes. Dans le cas d'un film orienté avec des gouttelettes allongées (b), la situation est différente. Sans champ électrique, les molécules CL sont ancrées parallèlement à l'interface et le champ de directeurs se développe autour de l'axe de symétrie de la gouttelette, qui est en fait, le grand axe de celle-ci. Par contre, lorsqu'on applique un champ électrique, la réorientation des molécules CL des gouttelettes étirées avec l'ancrage parallèle produit une distorsion ou une déformation plus importante du champ de directeurs. Cette distorsion augmente la valeur de la constante élastique et l'énergie libre élastique de la gouttelette. Pour cette même raison, une fois le champ électrique coupé, la relaxation de l'orientation des molécules CL dans l'état « off-state » se fait plus rapidement pour des gouttelettes qui sont fortement étirées. Mais, avec le montage utilisé pour les mesures électro-optiques, nous n'avons pas été en mesure de quantifier les données concernant la relaxation des films de CLDP orientés. Comme un voltage critique faible est souhaitable pour les différentes applications de films de CLDP, avec les films de CLDP orientés, il serait important de savoir comment induire l'orientation CL uniforme avec moins de déformation. Les résultats présentés au chapitre 3 montrent qu'il est possible d'obtenir une orientation similaire dans les films étirés avec des taux d'étirement de  $\lambda \approx 1,2$  et  $\lambda = 6,0$ . Cela constitue un bon exemple de la compréhension des mécanismes impliquées pour l'induction de l'orientation CL.

## CONCLUSION

Les travaux décrits dans ce mémoire avaient pour but principal d'étudier l'orientation moléculaire des cristaux liquides dispersés dans les polymères sous l'effet d'un étirement mécanique uniaxe pour différents systèmes et ainsi tenter d'approfondir les connaissances existantes sur les différents mécanismes impliqués dans le processus d'orientation. De plus, nous avons aussi étudié les propriétés électro-optiques des films étirés de CLDP pour un système particulier à titre de mesures préliminaires. Les résultats présentés dans ce mémoire nous ont permis de tirer les conclusions suivantes.

Nous avons tout d'abord démontré qu'il est possible d'obtenir une orientation macroscopique du CL dans les systèmes de CLDP par un étirement mécanique uniaxe des films de CLDP. Nous avons constaté que, pour les différents systèmes étudiés, l'orientation du CL s'effectue dans la direction de l'étirement. Par ailleurs, l'orientation induite dans le film demeure permanente dans la mesure où la déformation des gouttelettes est stable.

En contraste avec le comportement d'orientation des polymères cristaux liquides, il n'est pas nécessaire de réaliser l'étirement des films de CLDP avec le CL dans la phase nématique pour induire une orientation moléculaire. Si le CL reste non miscible dans l'état liquide avec la matrice de polymère, il est même préférable d'étirer les films de CLDP à une température supérieure à celle où le CL devient liquide ( $T > T_{n-i}$ ) puisque l'orientation induite sous ces conditions est plus importante et uniforme, même à de faibles déformations des films. L'analyse de ces différents résultats suggère que l'ancrage des molécules CL à l'interface du polymère pourrait être le facteur déterminant pour l'induction de l'orientation macroscopique. Lorsque l'étirement des films de CLDP est effectué à  $T < T_{n-i}$ , l'ancrage des molécules CL cause une distorsion du champ de directeurs et cela entraîne inévitablement une augmentation de l'énergie libre élastique des gouttelettes. Par conséquent, l'orientation du CL à l'intérieur des gouttelettes se

développe difficilement avec l'extension du film. Par contre, les gouttelettes déformées des films étirés à  $T > T_{n-i}$  ne possèdent plus d'ancrage fixe des molécules CL à l'interface. Lorsque le film étiré est refroidi à une température en-dessous de  $T_{n-i}$ , la transition de phases liquide  $\rightarrow$  nématique s'effectue et les molécules CL s'ancrent à l'interface du polymère. Dans le cas de l'ancrage parallèle, le grand axe de la gouttelette déformée correspond à l'axe de symétrie de celle-ci et le champ de directeurs se développe autour de cet axe. On observe une orientation moléculaire du CL uniforme même dans le cas de déformations faibles. D'autre part, la déformation des gouttelettes lors de l'étirement est plus facile pour des gouttelettes liquides que pour des gouttelettes CL en raison d'une viscosité du milieu plus faible.

Les mesures préliminaires des propriétés électro-optiques sur les films de CLDP orientés montrent clairement l'effet de l'orientation des molécules CL dans les gouttelettes. Notamment, cette orientation influence directement la transmission de la lumière selon différents facteurs dont la direction de polarisation, le voltage critique pour la réorientation des molécules CL ainsi que la vitesse de relaxation lorsque le champ électrique est enlevé. Ces différents résultats permettent un choix plus éclairé des matrices de polymère pour la fabrication de systèmes de CLDP orientés. Cela demeure une condition importante pour explorer les systèmes de CLDP orientés ayant de nouveaux effets électro-optiques.

## BIBLIOGRAPHIE

1. P. J. COLLINS et M. HIRD, Dans Introduction to Liquid Crystals: chemistry and physics, Taylor and Francis, London, 1990.
2. P. S. DRZAIC, Dans Liquid crystals Dispersions, World Scientific, 1995.
3. F. XU, H. S. KITZEROW et P. P. CROOKER, Phys. Rev. E., **49**, 3061 (1974).
4. G.P. CRAWFORD et S. ZUMER, Dans Liquid Crystals in Complex Geometries Taylor and Francis, London, 1996.
5. P. S. DRZAIC, J. Appl. Phys., **60**, 2142 (1986).
6. J. W. DOANE, N. A. VAZ, B-G. WU et S. ZUMER, Appl. Phys. Lett., **48**, 269 (1986).
7. N. A. VAZ, G. W. SMITH et G. P. MONTGOMERY JR, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **146**, 17 (1987).
8. N. A. VAZ, G. P. MONTGOMERY JR, J. Appl. Phys., **62**, 8 (1987).
9. L. BOUTEILLER et P. LE BARNY, Liq. Cryst., **21**, 2, 157 (1996).
10. J. H. ERDMANN, J. W. DOANE, S. ZUMER et G. CHIDICHIMO, Proc. SPIE, **1080**, 32 (1989).
11. G. P. MONTGOMERY JR, G. W. SMITH et N. A. VAZ, Dans Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers, chapter 5, (1993).
12. N. A. VAZ et G. P. MONTGOMERY JR, J. Appl. Phys., **62**, 3161 (1987).
13. J. W. DOANE, A. GOLEMME, J. L. WEST, J. B. WHITEHEAD JR et B-G. WU, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **165**, 511 (1988).
14. J. L. FERGASON, Dans Polymer encapsulated nematic liquid crystals for diplay and light control applications, SID Digest, 68 (1985).
15. J. W. DOANE, N. A. VAZ, B-G. WU et S. ZUMER, Appl. Phys. Lett., **48**, 269 (1986).
16. J. L. WEST, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **157**, 427 (1988).
17. P. G. DE GENNES et J. PROST, Dans The physics of liquid crystals, 2<sup>e</sup> édition, Oxford, Clarendon, 1993

18. O. A. APHONIN, Y. V. PANINA, A. B. PRAVDIN et D. A. YAKOVLEV, *Liq. Cryst.*, **15**, 3, 395 (1993).
19. F. C. FRANCK, Dans *Liquid crystals: on the theory of liquid crystals*, *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 19 (1958)
20. W. F. BRINKMANN et P. E. CLADIS, Dans *Defects in liquid crystals*, *Phys. Today*, 48-54 (1982).
21. F. B. KHAMBATTA, F. WARNER, T. RUSSELL et R. S. STEIN, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **14**, 1391 (1976).
22. H. LEI and Y. ZHAO, *Polymer* **35**, 104 (1994).
23. J. BRAZEAU, Y. CHÉNARD et Y. ZHAO, *Can. J. Chem.*, **76**, (1998).
24. J. BRAZEAU, Y. CHÉNARD et Y. ZHAO, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, sous presse.
25. P. VETTER, Y. OHMURA et T. UCHIDA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1239 (1993).
26. B-G. WU, J. L. WEST ET J. W. DOANE, *J. Appl. Phys.* **62**, 3925 (1987).
27. P. S. DRZAIC et A. M. GONZALES, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1332 (1993).
28. P. S. DRZAIC, A. M. GONZALES et P. VAN KONYNENBURG, Dans *Light scattering in PDLC films : how to make a better window*, *Proc. SPIE*, **2175**, 148 (1994).
29. P. S. DRZAIC, Dans *Thermodynamics of the electric field induced orientation of nematic droplet/polymer films*, *Proc. SPIE*, **1080**, 11-17 (1989).
30. N. A. VAZ, G. W. SMITH et G. P. MONTGOMERY JR, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **146**, 1 (1987).
31. B-G. WU, J. L. WEST et J. W. DOANE, *J. Appl. Phys.*, **62** 3925 (1987).
32. J. W. DOANE et J. L. WEST, *Proc. SPIE*, **958**, 94 (1988).
33. H. G. CRAIGHEAD, J. CHENG et S. HACKWOOD, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 22 (1982).
34. J. W. DOANE, G. CHIDICHIMO et N. A. VAZ, U. S. Patent 4,688,900.
35. J. L. WEST, J. W. DOANE et S. ZUMER, U. S. Patent 4,685771.

36. G. P. MONTGOMERY JR, Dans In Large Area Chromogenics : Materials and Devices for Transmittance Control, édité par C. M. Lampert and C. G. Granqvist (SPIE Optical Engineering Press, Washington, 1990).
37. J. W. DOANE, Dans In Liquid Crystals; Applications and Usages, édité par B. Bahadur (World Scientific, Teaneck, 1990).
38. G. P. MONTGOMERY JR, Proc. SPIE **1080**, 242 (1989).
39. F. G. YAMAGISHI, L. J. MILLER et C. I. VAN AST, Proc. SPIE, **1080**, 24-31 (1989).
40. R. YAMAGUCHI et S. SATO, Liq. Cryst., **14**, 929 (1993).
41. S. SATO, R. YAMAGUCHI, S. DICKMANN et D. MLYNSKI, Jpn. J. Appl. Phys. Pt.1, **32**, 2025 (1993).
42. K. KATO, K. TANAKA, S. TSURU et S. SAKAI, Dans Japan Display, (1992) Soc. Info. Disp. 239.
43. K. KATO, K. TANAKA, S. TSURU et S. SAKAI, Jpn. J. Appl. Phys. Pt.1, (1993) **32**, 4594.
44. J. D. MARGERUM, A. M. LACKNER, E. RAMOS. K-C. LIM et W. H. SMITH, Liq. Crystals, **5**, 1477 (1989).
45. B-G. WU, J. H. ERDMANN et J. W. DOANE, Liq. Crystals, **5**, 1453 (1989).
46. P. S. DRZAIC, Liq. Crystals, **3**, 1543 (1988).